lungo l'asse, richiesto per invertire la magnetizzazione, è

$$H=2K/M_s\,.$$

Si è osservato che il campo coercitivo delle particelle a dominio singolo è di questa grandezza. Si consideri $U_K=K\sin^2\theta$ come la densità d'energia d'anisotropia e $U_M=-HM\cos\theta$ come la densità d'energia d'interazione con il campo esterno H; qui θ è l'angolo fra **H** ed **M**. *Suggerimento*: si sviluppino in serie le energie per piccoli angoli intorno a $\theta=\pi$, e si trovi il valore di H per cui U_K+U_M non presenta un minimo nell'intorno di $\theta=\pi$.

6. *Criterio per particelle a dominio singolo.* Si dimostri che l'energia magnetica di una sfera satura di diametro d, è $\approx M_s^2 d^3$. Una disposizione con energia magnetica sensibilmente minore, ha una parete singola in un piano equatoriale. L'energia della parete del dominio sarà $\pi\sigma_w d^2/4$, dove σ_w è l'energia della parete per unità di area. *Si calcoli* per il cobalto il raggio critico al di sotto del quale le particelle sono stabili come domini singoli, prendendo per JS^2/a il valore corrispondente al ferro.

*7. *Antiferromagnetismo del reticolo fcc.* Si dimostri che per gli spin di un reticolo cubico a facce centrate con interazioni solo a primi vicini, è $\theta/T_N=3$. *Suggerimento*: si scomponga il reticolo fcc in quattro sottoreticoli sc.

BIBLIOGRAFIA

Bozorth R. M., *Ferromagnetism* (Van Nostrand, Princeton 1951).
Chikazumi S., *Physics of Magnetism* (Wiley, New York 1964). (Trattazione elementare del ferromagnetismo).
Craik D. J. e Tebble R. S., *Ferromagnetism and Ferromagnetic Domains* (North Holland, Amsterdam 1966).
Goodenough J. B., *Magnetism and the Chemical Bond* (Interscience, New York 1963).
Keffer F., *Spin Waves*, «Encyclo. of Physics» **18**/2 (1966).
Kittel C. e Galt J. K., *Ferromagnetic Domains*, «Solid State Physics» **3**, 437 (1956).
Mattis D. C., *Theory of Magnetism* (Harper & Row, New York 1965).
Morrish A. H., *Physical Principles of Magnetism* (Wiley, New York 1965).
Nagamiya T., Yosida K. e Kubo R., *Antiferromagnetism*, Adv. in Physics **4**, 1 (1955).
Rado G. T. e Suhl H. (a cura di), «Magnetism» (Academic Press, New York 1963) molti volumi. (È in forma di enciclopedia.)
Smit J. e Wijn H. P. J., *Ferrites* (Wiley, New York 1959).

Capitolo 16

RISONANZA MAGNETICA

In questo capitolo discuteremo gli effetti magnetodinamici associati al momento angolare di spin dei nuclei e degli elettroni. Nella fisica dei solidi, le applicazioni della risonanza magnetica di spin sono molto importanti. I principali fenomeni sono spesso indicati nella letteratura con le iniziali, come ad esempio

RMN (*NMR*): risonanza magnetica nucleare
RQN (*NQR*): risonanza di quadrupolo nucleare
RPE (*EPR*): risonanza paramagnetica elettronica (risonanza di spin elettronico)
RFM (*FMR*): risonanza ferromagnetica
RAFM (*AFMR*): risonanza antiferromagnetica.

Zavoisky[1] eseguì i primi esperimenti di risonanza magnetica in un solido. Egli osservò un forte assorbimento alla risonanza per lo spin dell'elettrone (fig. 1) in parecchi sali paramagnetici. Esperimenti di risonanza di spin sui nuclei nei liquidi e nei solidi furono compiuti per la prima volta da Purcell, Torrey e Pound[2], e da Bloch, Hansen e Packard.[3]

Sarà opportuno descrivere la RMN in dettaglio, come punto di partenza per una breve trattazione di altri esperimenti di risonanza. La bibliografia elencata alla fine del capitolo è fonte estremamente utile per ulteriori informazioni.

RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE

Consideriamo un nucleo che abbia momento magnetico μ e momento

[1] E. Zavoisky, J. Phys. URSS **9**, 211, 245, 447 (1945).
[2] E. M. Purcell, H. C. Torrey e R. V. Pound, Phys. Rev. **69**, 37 (1946).
[3] F. Bloch, W. W. Hansen e M. Packard, Phys. Rev. **69**, 127 (1946).

angolare $\hbar\mathbf{I}$. Le due grandezze sono parallele, e possiamo scrivere

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar\mathbf{I}\,; \tag{1}$$

dove γ è una costante, come nell'equazione (14.15). Per convenzione $\mathbf{I}$ rappresenta il momento angolare nucleare misurato in unità $\hbar$. L'energia di interazione con un campo applicato $\mathbf{H}$ è

$$U = -\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H}\,; \tag{2}$$

se $\mathbf{H} = H_0\hat{\mathbf{z}}$,

$$U = -\mu_z H_0 = -\gamma\hbar H_0 I_z\,. \tag{3}$$

I valori permessi di I_z sono $m_I = I,\ I-1, \ldots, -I$, da cui $U = -m_I\gamma\hbar H_0$.

In un campo magnetico, un nucleo con $I = \frac{1}{2}$ ha due livelli di energia che corrispondono a $m_I = \pm\frac{1}{2}$, come nella figura 2. Se $\hbar\omega_0$ indica la differenza d'energia fra i due livelli, allora $\hbar\omega_0 = \gamma\hbar H_0$, o

$$\omega_0 = \gamma H_0\,. \tag{4}$$

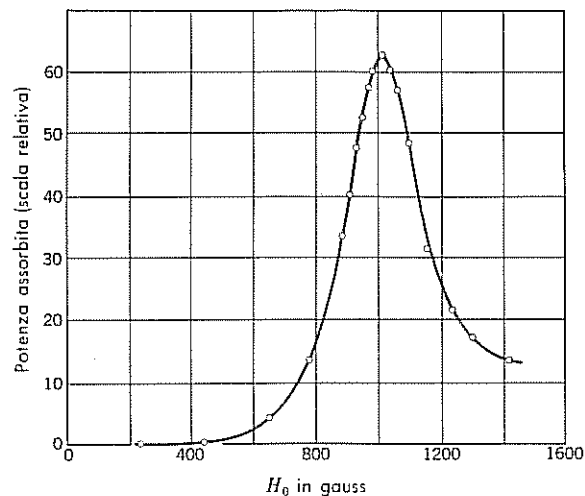



Figura 1 Assorbimento dovuto a risonanza da spin elettronico in $MnSO_4$ a 298 °K e 2,75 GHz, secondo Zavoisky.

$H = 0$ $H = H_0$
2 $m_I = -\frac{1}{2}$
$\hbar\omega_0 = 2\mu H_0 = \gamma\hbar H_0$
1 $m_I = \frac{1}{2}$

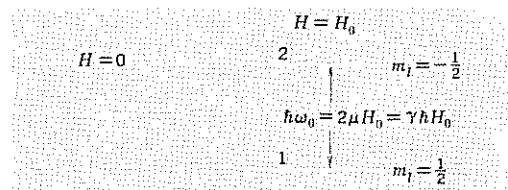



Figura 2 Separazione dei livelli energetici di un nucleo con spin $I = \frac{1}{2}$ in un campo magnetico statico H_0.

Tabella 1 Dati della risonanza magnetica nucleare per alcuni nuclei
(Dalla tabella RMN della Varian Associates)

Isotopo	Percentuale in natura	Frequenza RMN, in MHz per 10 kG	Momento magnetico, μ in multipli di $e\hbar/2M_pc$	Spin I	Momento di quadrupolo elettrico, in multipli di $e \times 10^{-24}$ cm^2
H^1	99,984	42,576	2,793	$\frac{1}{2}$	0
H^2	0,016	6,536	0,857	1	0,0027
Li^7	92,57	16,55	3,256	$\frac{3}{2}$	−0,1
C^{13}	1,11	10,71	0,702	$\frac{1}{2}$	0
F^{19}	100	40,06	2,63	$\frac{1}{2}$	0
Na^{23}	100	11,26	2,216	$\frac{3}{2}$	0,1
Si^{29}	4,70	8,46	−0,555	$\frac{1}{2}$	0
Cl^{35}	75,4	4,17	0,821	$\frac{3}{2}$	−0,08
K^{39}	93,08	1,99	0,391	$\frac{3}{2}$	−0,07
K^{41}	6,91	1,09	0,215	$\frac{3}{2}$	—
I^{127}	100,0	8,52	2,79	$\frac{5}{2}$	−0,75

Questa è la condizione fondamentale per l'assorbimento in risonanza magnetica. Per il protone[4] $\gamma = 2{,}68 \times 10^4$ s^{-1} G^{-1}, di modo che ν(kHz) $= 4{,}26\ H$ (gauss), dove ν è la frequenza. Per lo spin elettronico, ν(MHz) $= 2{,}80\ H$ (gauss). Nella tabella 1 sono elencati i dati magnetici per particolari nuclei.

Equazioni del moto

La rapidità dell'incremento del momento angolare di un sistema è uguale alla coppia che agisce sul sistema. La coppia agente su un momento magnetico $\boldsymbol{\mu}$ in un campo magnetico $\mathbf{H}$ è $\boldsymbol{\mu}\times\mathbf{H}$, di modo che si ha l'equazione giroscopica

$$\hbar\frac{d\mathbf{I}}{dt} = \boldsymbol{\mu}\times\mathbf{H}\,; \tag{5}$$

o

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma\boldsymbol{\mu}\times\mathbf{H}. \tag{6}$$

La magnetizzazione nucleare $\mathbf{M}$ è definita come la somma $\sum\boldsymbol{\mu}_i$ su tutti i nuclei nell'unità di volume. Se soltanto un unico isotopo è importante, con-

[4] Il momento magnetico del protone è $1{,}410 \times 10^{-23}$ erg/gauss, donde $\gamma \equiv 2\mu_p/\hbar = 2{,}68 \times 10^4$ s^{-1} G^{-1}. Il *magnetone nucleare* μ_n è definito come $e\hbar/2M_pc$ ed è uguale a $5{,}050 \times 10^{-24}$ erg/G; quindi $\mu_p = 2{,}793$ magnetoni nucleari.

sideriamo un solo valore di γ, di modo che

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}. \tag{7}$$

Poniamo i nuclei in un campo statico $\mathbf{H} = H_0 \hat{\mathbf{z}}$. In equilibrio termico, a temperatura T, la magnetizzazione sarà diretta lungo l'asse $\hat{\mathbf{z}}$:

$$M_x = 0; \quad M_y = 0; \quad M_z = M_0 = \chi_0 H_0 = CH_0/T, \tag{8}$$

dove la costante di Curie è $C = N\mu^2/3k_B$, come definita dalla (14.14). La magnetizzazione di un sistema di spin $I = \frac{1}{2}$ è legata alla differenza di popolazione $N_1 - N_2$ tra i livelli inferiore e superiore nella figura 2: $M_z = (N_1 - N_2)\mu$, dove le N sono riferite all'unità di volume. Il rapporto delle popolazioni, all'equilibrio termico, è dato dal fattore di Boltzmann

$$N_2^0/N_1^0 = \exp(-2\mu H_0/k_B T), \tag{9}$$

poiché la differenza di energia è $2\mu H_0$. La magnetizzazione all'equilibrio è data dalla (14.20).

Supponiamo che la componente della magnetizzazione M_z non sia in equilibrio termico. Presumiamo che M_z si avvicini all'equilibrio con una rapidità proporzionale alla distanza dal valore di equilibrio $M_0 = \chi_0 H_0$:

$$dM_z/dt = (M_0 - M_z)/T_1 . \tag{10}$$

Nella notazione usuale T_1 viene chiamata *tempo di rilassamento longitudinale*, o *tempo di rilassamento spin-reticolo*.

Se, a $t=0$, un campione non magnetizzato viene posto in un campo magnetico $H_0\hat{\mathbf{z}}$, la magnetizzazione aumenterà dal valore iniziale[5] $M_z = 0$ a un valore finale $M_z = M_0$. Integrando la (10):

$$\int_0^{M_z} \frac{dM_z}{M_0 - M_z} = \frac{1}{T_1}\int_0^t dt, \tag{11}$$

o

$$\log \frac{M_0}{M_0 - M_z} = \frac{t}{T_1}; \qquad M_z(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1}), \tag{12}$$

come nella figura 3a. L'energia magnetica $-\mathbf{H}\cdot\mathbf{M}$ diminuisce all'avvicinarsi di M_z al suo nuovo valore d'equilibrio (fig. 3b).

[5] Prima che il campione sia immerso nel campo, e subito dopo, la popolazione N_1 sarà uguale a N_2 come è da aspettarsi all'equilibrio termico in campo magnetico nullo. È necessario rovesciare alcuni spin per instaurare la nuova distribuzione di equilibrio nel campo H_0.

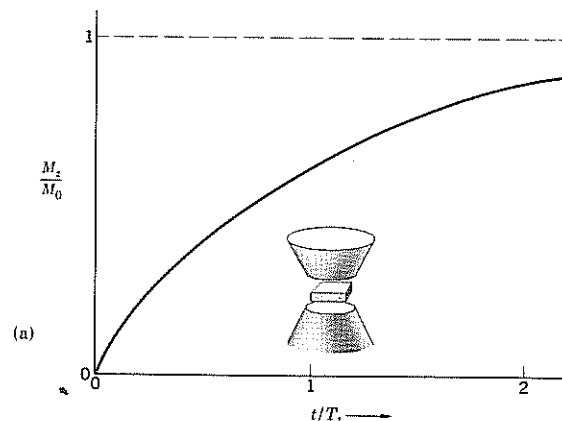



Figura 3a Al tempo $t=0$ un campione non magnetizzato $M_z(0) = 0$ è posto in un campo magnetico statico H_0. La magnetizzazione aumenta col tempo e si avvicina al nuovo valore d'equilibrio $M_0 = \chi_0 H_0$. Questo esperimento definisce il tempo di rilassamento longitudinale T_1.

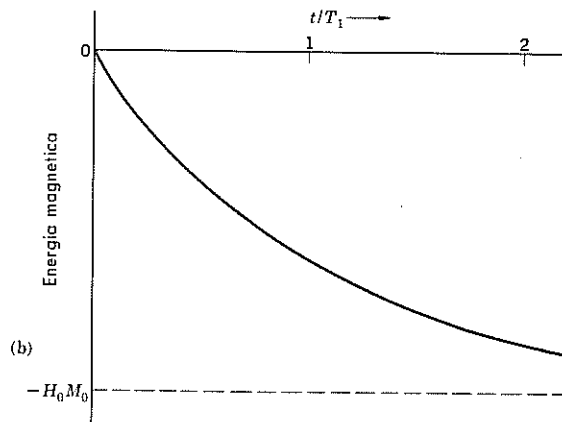



Figura 3b Nell'esperimento della figura 3a la densità di energia magnetica $-\mathbf{M}\cdot\mathbf{H}$ diminuisce mentre parte degli spin si portano sul livello più basso. Il valore asintotico per $t \gg T_1$ è $-H_0 M_0$. L'energia si porta dal sistema degli spin al sistema delle vibrazioni reticolari; pertanto T_1 è anche chiamato tempo di rilassamento spin-reticolo.

Tenendo conto della (10), la componente z dell'equazione del moto (7) diviene

$$dM_z/dt = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_z + (M_0 - M_z)/T_1 , \tag{13a}$$

dove $(M_0 - M_z)/T_1$ è un termine in più, nell'equazione del moto, che proviene dalle interazioni che non sono incluse nel campo magnetico **H**. Cioè, oltre a precedere intorno al campo magnetico, **M** si porterà (si rilasserà) al valore di equilibrio $\mathbf{M}_0$.

Se in un campo statico $H_0\hat{\mathbf{z}}$ la componente della magnetizzazione trasversale M_x non è nulla, allora M_x cadrà a zero, e ugualmente M_y. Si ha

il decadimento poiché in equilibrio termico le componenti trasversali sono nulle. Possiamo modificare le equazioni in modo da ottenere per il rilassamento trasversale:

$$dM_x/dt = \gamma(\mathbf{M}\times\mathbf{H})_x - M_x/T_2 ; \quad (13b)$$

$$dM_y/dt = \gamma(\mathbf{M}\times\mathbf{H})_y - M_y/T_2 , \quad (13c)$$

dove T_2 è chiamato il *tempo di rilassamento trasversale*. L'energia magnetica $-\mathbf{H}\cdot\mathbf{M}$ non varia al variare di M_x ed M_y, se $\mathbf{H}$ è lungo l'asse $\hat{\mathbf{z}}$. Non occorre che fluisca energia al di fuori del sistema di spin, perché si abbia il rilassamento di M_x o M_y.[6] di modo che le condizioni che determinano T_2 possono essere meno restrittive di quelle per T_1. Talvolta i due tempi sono quasi uguali, e talvolta $T_1 \gg T_2$, secondo le condizioni locali. Si possono considerare due tipi separati di processi di rilassamento.

L'insieme di equazioni (13) è chiamato *equazioni di Bloch*. Esse non sono simmetriche in x, y, z poiché abbiamo influenzato il sistema con un campo magnetico statico lungo l'asse $\hat{\mathbf{z}}$. Negli esperimenti, viene generalmente applicato un campo magnetico rf lungo gli assi $\hat{\mathbf{x}}$ o $\hat{\mathbf{y}}$. Il nostro interesse principale riguarda il comportamento della magnetizzazione nel campo statico e nel campo rf combinati, come nella figura 4. Le equazioni di Bloch sono plausibili, ma non esatte; specialmente nei solidi esse non descrivono tutti i fenomeni di spin.

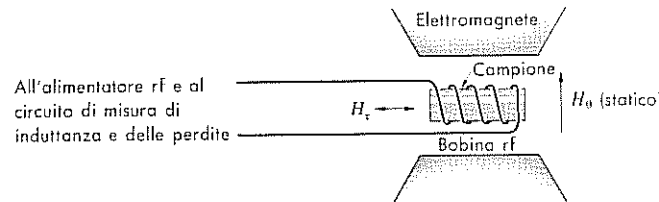



Figura 4 Disposizione schematica per esperimenti di risonanza magnetica.

Soluzioni delle equazioni di Bloch

(a) *Precessione libera.* La frequenza della precessione libera del sistema di spin in un campo $\mathbf{H} = H_0\hat{\mathbf{z}}$ è determinata dalle (13), trascurando tutti gli effetti di rilassamento. Quindi

$$dM_x/dt = \gamma H_0 M_y ; \qquad dM_y = -\gamma H_0 M_x ; \qquad dM_z/dt = 0. \quad (14)$$

[6] Non vi sono componenti statiche del campo H_x o H_y, per cui l'energia magnetica $-\mathbf{H}\cdot\mathbf{M}$ non coinvolge M_x o M_y.

In questo caso il vettore di magnetizzazione $\mathbf{M}$ compie una precessione circolare intorno alla direzione del campo. Se m è l'ampiezza e ω la frequenza della precessione, allora

$$M_x = m \cos \omega t ; \qquad M_y = -m \sin \omega t , \quad (15)$$

come nella figura 5. Sostituendo la (15) nella (14), si trova:

$$-\omega \sin \omega t = -\gamma H_0 \sin \omega t ; \qquad -\omega \cos \omega t = -\gamma H_0 \cos \omega t , \quad (16)$$

di modo che la frequenza ω_0 della precessione libera è

$$\omega_0 = \gamma H_0 . \quad (17)$$

Questo risultato è identico alla (4).

(b) *Stato stazionario, campo rf debole.* È interessante il moto del sistema di spin nei campi statico e rf combinati, dopo che tutti gli effetti transitori che provengono dall'accensione dei campi si sono attenuati. Sia

$$\mathbf{H} = H_1(\hat{\mathbf{x}} \cos \omega t - \hat{\mathbf{y}} \sin \omega t) + H_0\hat{\mathbf{z}} . \quad (18)$$

Questa espressione rappresenta un campo statico $H_0\hat{\mathbf{z}}$ e un campo rf di ampiezza costante H_1 che ruota nel piano x, y. La rotazione avviene in senso orario per $\omega > 0$. Le equazioni (13) di Bloch diventano allora, con $\omega_0 \equiv \gamma H_0$ e $\omega_1 \equiv \gamma H_1$,

$$dM_x/dt = \omega_0 M_y + \omega_1 M_z \sin \omega t - M_x/T_2 ; \quad (19a)$$

$$dM_y/dt = -\omega_0 M_x + \omega_1 M_z \cos \omega t - M_y/T_2 ; \quad (19b)$$

$$dM_z/dt = -\omega_1(M_x \sin \omega t + M_y \cos \omega t) + (M_0 - M_z)/T_1 . \quad (19c)$$

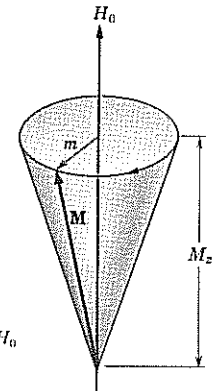



Figura 5 La magnetizzazione $\mathbf{M}$ precede attorno al campo statico H_0 con frequenza $\omega_0 = \gamma H_0$.

Se il campo magnetico rf è sufficientemente debole (vedremo in seguito quale restrizione è imposta ad H_1 da questa condizione), le componenti della magnetizzazione trasversale saranno piccole rispetto a M_z, e i termini in $\omega_1 M_x$ e $\omega_1 M_y$ nella (19c) possono essere trascurati[7] rispetto ai termini $\omega_1 M_z$, $\omega_0 M_x$ ecc., nelle altre equazioni. La (19c) nello stato fisso ammette perciò la soluzione $M_z = M_0$.

Cerchiamo le soluzioni M_x ed M_y della forma

$$M_x = m \cos(\omega t + \varphi); \qquad M_y = -m \sin(\omega t + \varphi), \tag{20}$$

dove φ è un angolo che deve essere determinato; esso è l'angolo azimutale con il quale **M** precede rispetto ad **H**. Usando la (20) nella (19a) si ha, ponendo $t=0$ dopo aver differenziato,

$$-\omega m \sin\varphi = -\omega_0 m \sin\varphi - (m/T_2)\cos\varphi, \tag{21}$$

da cui

$$\operatorname{tg}\varphi = -\frac{1}{(\omega_0 - \omega)T_2}. \tag{22}$$

Dalla (19b) si ha

$$-\omega m \cos\varphi = -\omega_0 m \cos\varphi + (m/T_2)\sin\varphi + \omega_1 M_z, \tag{23}$$

oppure

$$m = \frac{\omega_1 M_z T_2}{(\omega_0 - \omega)T_2 \cos\varphi - \sin\varphi}. \tag{24}$$

Se si pone[8]

$$\cos\varphi = \frac{(\omega_0 - \omega)T_2}{[1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2]^{1/2}}; \qquad \sin\varphi = -\frac{1}{[1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2]^{1/2}}, \tag{25}$$

si soddisfa la (22), e si trova dalla (24) che l'ampiezza della magnetizzazione trasversale è data da

$$m = \frac{\gamma M_z T_2 H_1}{[1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2]^{1/2}}. \tag{26}$$

Si ha un massimo quando $\omega = \omega_0$. In questa approssimazione, si può sostituire M_z con M_0, se si vuole. La ragione per cui compare T_2 è che sia m che T_2 riguardano effetti trasversali.

[7] Si noti che ciascuno dei due termini ω_1 ed M_x in $\omega_1 M_x$ è proporzionale al campo rf H_1, perché M_x è la risposta del sistema ad H_1. Ma $\omega_1 M_z$ è del primo ordine in H_1 poiché $M_z \cong M_0$, indipendente da H_1.

[8] Il segno meno accompagna il seno e non il coseno al fine di conservare l'energia, cioè per rendere la potenza assorbita (28) positiva. Lo stesso punto appare nella teoria del moto di un oscillatore armonico forzato.

Potenza assorbita

La rapidità con la quale l'energia viene assorbita da un sistema di spin nucleari è

$$\mathscr{P} = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}/dt \tag{27}$$

per unità di volume. Dalle (18) e (20) si ha

$$\begin{aligned}\mathscr{P} &= (H_1 \cos\omega t)(-\omega m)(\sin\omega t \cos\varphi + \cos\omega t \sin\varphi) + \\ &+ (-H_1 \sin\omega t)(-\omega m)(\cos\omega t \cos\varphi - \sin\omega t \sin\varphi) = \\ &= -\omega H_1 m \sin\varphi (\cos^2\omega t + \sin^2\omega t),\end{aligned} \tag{28}$$

oppure, usando le (25) e (26),

$$\mathscr{P} = -\omega H_1 m \sin\varphi = \frac{\omega\gamma M_z T_2 H_1^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}. \tag{29}$$

L'assorbimento di potenza ha un massimo intorno a $\omega = \omega_0$. La semilarghezza della risonanza a metà potenza è

$$(\Delta\omega)_{1/2} = 1/T_2; \tag{30}$$

perciò $1/T_2$ è una misura di larghezza di riga.

Allo stato stazionario, l'energia assorbita dal campo rf terminerà, generalmente, in vibrazioni reticolari.

Variazione dell'induttanza in condizioni di risonanza

Il contributo della magnetizzazione nucleare all'induttanza di una spira avvolta intorno al campione sarà l'argomento del problema 1. Per la definizione di induttanza che lega il flusso alla corrente (si ricordi che H_1 è proporzionale alla corrente nelle spire rf), si trova che l'induttanza è proporzionale alla parte di **M** che si muove *in fase* con **H**.

Dalla (20), la magnetizzazione trasversale è data da

$$\mathbf{m}(t) = m\{\hat{\mathbf{x}}(\cos\omega t \cos\varphi - \sin\omega t \sin\varphi) - \hat{\mathbf{y}}(\sin\omega t \cos\varphi + \cos\omega t \sin\varphi)\}. \tag{31}$$

Si indica con $\mathbf{m}'$ la componente di $\mathbf{m}(t)$ che si muove in fase con un campo rotante $\mathbf{H}_1(t) = H_1(\hat{\mathbf{x}}\cos\omega t - \hat{\mathbf{y}}\sin\omega t)$; dalla (31), $\mathbf{m}'$ si identifica facilmente con

$$\mathbf{m}' = m\cos\varphi(\hat{\mathbf{x}}\cos\omega t - \hat{\mathbf{y}}\sin\omega t). \tag{31a}$$

Vi è una componente di $\mathbf{m}(t)$ perpendicolare ad $\mathbf{H}_1(t)$; questa componente sfasata viene chiamata $\mathbf{m}''$, dove

$$\mathbf{m}'' = -m \sin\varphi(\hat{\mathbf{x}} \sin\omega t + \hat{\mathbf{y}} \cos\omega t). \tag{31b}$$

Definiamo[9] la *suscettività in fase* χ', e la *suscettività fuori fase* χ'', con

$$\chi'(\omega) \equiv (m \cos\varphi)/H_1 ; \qquad \chi'' \equiv -(m \sin\varphi)/H_1 . \tag{32}$$

Si noti che la potenza assorbita (29) è data da $\mathscr{P} = \omega H_1^2 \chi''$.

Prendendo il valore di m dalla (26), e $\cos\varphi$ e $\sin\varphi$ dalla (25), si ha[10]

$$\chi'(\omega) = \chi_0 \cdot \frac{\omega_0(\omega_0 - \omega)T_2^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} ; \qquad \chi''(\omega) = \chi_0 \cdot \frac{\omega_0 T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} ; \tag{33}$$

dove $\chi_0 = M_z/H_0$ è la suscettività statica, di modo che $\gamma M_z = \chi_0 \omega_0$. Si noti

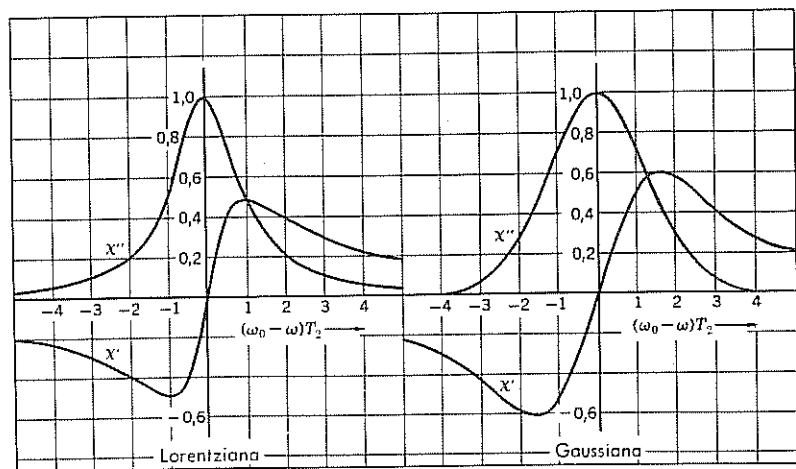



Figura 6 Grafico delle componenti dissipativa χ'' e dispersiva χ' della suscettività rf in unità $\chi_0 \omega_0 T_2$ in funzione di $(\omega_0 - \omega)T_2$. Il campo rf ruota alla frequenza ω. La forma di riga lorentziana è definita dalle (33) e (69); la gaussiana dalla (67). (Da Pake e Purcell).

[9] Chiamate anche, se si usa il campo complesso, parti reale e immaginaria della suscettività: $\chi = \chi' + i\chi''$, come per la costante dielettrica $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ nel capitolo 12. Chiamiamo anche χ' *parte dispersiva* e χ'' *parte dissipativa* della suscettività.

[10] Nella letteratura sulla RMN le suscettività sono solitamente definite per un campo polarizzato linearmente $H_x = 2H_1 \cos\omega t$ dalla relazione $M_x(t) = 2H_1\{\chi'(\omega)\cos\omega t + \chi''(\omega)\sin\omega t\}$; i valori di χ' e χ'' dalle (33) devono essere ridotti della metà per ottenere le espressioni della letteratura; si confrontino Slichter, *Principles* cit., p. 31, e Abragam, *Nuclear Magnetism* cit., p. 48. Abbiamo qui trattato il problema della polarizzazione circolare che è più semplice.

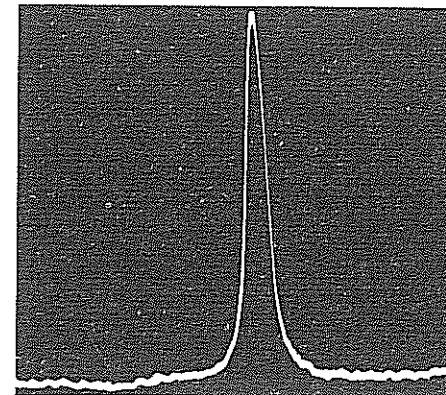



Figura 7 Assorbimento da risonanza di protoni in acqua. (Gentile concessione di E. L. Hahn).

(fig. 6) che χ' è una funzione dispari di $\omega_0 - \omega$, mentre χ'' è una funzione pari di $\omega_0 - \omega$. In condizioni di risonanza, usando la (30):

$$\chi'(\omega_0) = 0 ; \qquad \chi''(\omega_0) = \chi_0 \cdot \omega_0 T_2 = \chi_0 \frac{\omega_0}{(\Delta\omega)_{1/2}} . \tag{34}$$

Vediamo che, in condizioni di risonanza, χ'' sarà molto più grande della suscettività statica χ_0, se la larghezza di riga $(\Delta\omega)_{1/2} \ll \omega_0$. Diciamo che il «$Q$» della risonanza è dato da $Q \equiv \omega_0/(\Delta\omega)_{1/2} = \omega_0 T_2$.

È possibile misurare sperimentalmente χ' o χ'' separatamente. La componente χ' della suscettività fa variare l'induttanza di un circuito; e χ'' fa variare la resistenza, come si vedrà nel problema 1. La figura 7 mostra χ'' per protoni nell'acqua.

Saturazione per alte potenze rf

Trattiamo ora il comportamento della magnetizzazione (e della potenza assorbita) in campi rf forti. La discussione che segue la (19) è valida nel caso di un campo magnetico rf «sufficientemente debole». Le soluzioni esatte[11] per un campo rf di intensità arbitraria sono particolarmente semplici in condizioni di risonanza. Con l'aiuto delle soluzioni approssimate (25), possiamo ora definire la risonanza con $\cos\varphi = 0$ e $\sin\varphi = -1$, di modo che in risonanza $\varphi = -\frac{1}{2}\pi$. Le componenti della magnetizzazione trasversale

[11] Le soluzioni esatte per valori arbitrari di $\omega - \omega_0$ sono date da Abragam, p. 46; vedi anche la (53) più avanti.

sono quindi dalla (20)

$$M_x = m \sin \omega_0 t; \qquad M_y = m \cos \omega_0 t, \tag{35}$$

e, alla risonanza, la (19c) diviene:

$$\mathrm{d}M_z/\mathrm{d}t = -\omega_1 m(\sin^2 \omega_0 t + \cos^2 \omega_0 t) + (M_0 - M_z)/T_1 . \tag{36}$$

Nello stato stazionario $\mathrm{d}M_z/\mathrm{d}t = 0$, da cui, ponendo nella (24) $\varphi = -\frac{1}{2}\pi$,

$$M_z = M_0 - m\omega_1 T_1 = M_0 - M_z(\omega_1^2 T_1 T_2). \tag{37}$$

Quindi

$$M_z = \frac{M_0}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \tag{38}$$

come rappresentato nel grafico della figura (8a). Si vede che il criterio per un campo rf debole è $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$.

Con questo valore di M_z, la magnetizzazione trasversale (26) in condizioni di risonanza è

$$m(\omega = \omega_0) = \frac{\gamma M_0 T_2 H_1}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \tag{39a}$$

e la (25) ci dice che la definizione di risonanza $\varphi = -\frac{1}{2}\pi$ è equivalente alla definizione $\omega_0 = \gamma H_0$. La (33) diviene quindi

$$\chi'(\omega_0) = 0; \qquad \chi''(\omega_0) = \chi_0 \frac{\omega_0 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}. \tag{39b}$$

La potenza assorbita è proporzionale a M_z, di modo che la (38) sostituita nella (29), alla risonanza dà

$$\mathscr{P}(\omega_0) = \chi_0 \frac{\omega_0^2 T_2 H_1^2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}. \tag{40}$$

Per grandi valori di H_1^2, vediamo che

$$\mathscr{P}(\omega_0) \to \chi_0 H_0^2 / T_1, \tag{41}$$

che è inversamente proporzionale a T_1 e indipendente da H_1. Il fenomeno per cui la potenza assorbita diviene indipendente dal campo rf quando

$$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \gg 1 \tag{42}$$

è noto come *saturazione* (fig. 8b). La dispersione χ' non si satura nelle stesse condizioni, poiché generalmente la dispersione si osserva per valori di $\omega - \omega_0$ tali che la funzione-forma della riga di assorbimento (fig. 6) è molto minore che a $\omega = \omega_0$.

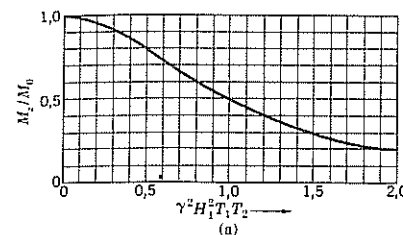



Figura 8a Diminuzione di M_z a grandi potenze rf. Qui H_1 è il campo rf; T_1 e T_2 sono i tempi di rilassamento rispettivamente longitudinale e trasversale.

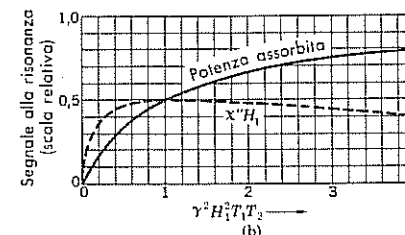



Figura 8b Saturazione della potenza assorbita e $\chi'' H_1$ alla risonanza; per campi rf sufficientemente alti la potenza assorbita diviene indipendente dall'intensità del campo rf, e $\chi'' H_1$ diminuisce. Per definizione $\chi'' H_1$ è la componente trasversale della magnetizzazione che si trova sfasata di $\pi/2$ rispetto ad H_1.

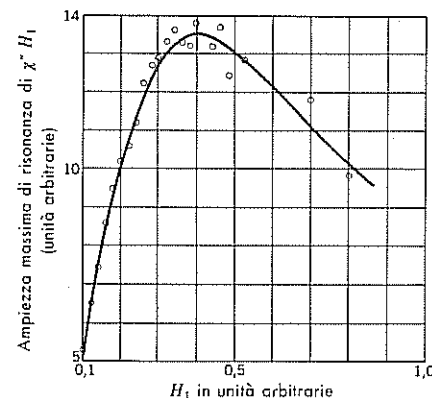



Figura 8c Saturazione di $\chi'' H_1$ per protoni in soluzione acquosa di H_2F_2, secondo E. L. Hahn.

Il segnale rivelato sperimentalmente è spesso proporzionale alla componente sfasata della magnetizzazione $H_1 \chi''$. Per grandi valori di H_1, questo segnale diminuisce come $1/H_1$. Nella figura 8c sono mostrati risultati per i protoni. Se H_1 è troppo grande, è possibile che in un esperimento si perda completamente l'effetto della risonanza.

Consideriamo ora la saturazione da un altro punto di vista: nel sistema di spin a due livelli della figura 9, N_1 ed N_2 indichino rispettivamente la concentrazione del livello inferiore e del livello superiore. La rapidità con cui varia N_2, ha la forma

$$\mathrm{d}N_2/\mathrm{d}t = w_{21} N_1 - w_{12} N_2 = w_{21} N - (w_{21} + w_{12}) N_2, \tag{43}$$

ponendo $N_1+N_2=N$. Qui i coefficienti w sono costanti che esprimono gli effetti del rilassamento longitudinale. Il livello 2 aumenta la sua popolazione con le transizioni da 1 a 2, e perde popolazione con quelle da 2 a 1. Troveremo una relazione tra i w e T_1. Per la variazione di N_1, si ha

$$dN_1/dt = w_{12}N-(w_{21}+w_{12})N_1, \tag{44}$$

da cui

$$d(N_1-N_2)/dt=(w_{12}-w_{21})N-(w_{21}+w_{12})(N_1-N_2). \tag{45}$$

In equilibrio termico: $N_1=N_1^0$, $N_2=N_2^0$ e $d(N_1-N_2)/dt=0$; dalla (45) si ha

$$(w_{12}-w_{21})N=(w_{21}+w_{12})(N_1^0-N_2^0). \tag{46}$$

La (45) può quindi essere riscritta così:

$$d(N_1-N_2)/dt=(w_{21}+w_{12})[(N_1^0-N_2^0)-(N_1-N_2)]. \tag{47}$$

In condizioni di equilibrio questa derivata è nulla.

Poiché $M_z=(N_1-N_2)\mu$ ed $M_0=(N_1^0-N_2^0)\mu$, riscriviamo la (47) come

$$dM_z/dt=(M_0-M_z)(w_{21}+w_{12}). \tag{48}$$

Questa relazione è in accordo con la (10), se si definisce

$$1/T_1 \equiv (w_{21}+w_{12}). \tag{49}$$

Un campo rf indurrà delle transizioni fra i due livelli con una probabilità proporzionale alla differenza di popolazione

$$\left(\frac{d(N_1-N_2)}{dt}\right)_{rf}=-\alpha(N_1-N_2). \tag{50}$$

Qui α è una misura della probabilità di transizione dovuta al campo rf; α

Figura 9 Transizione di uno spin $I=\frac{1}{2}$ tra gli stati $m_I=\pm\frac{1}{2}$ con l'emissione o l'assorbimento di un fonone di energia $\hbar\omega_0$. I fononi del reticolo agiscono come un serbatoio termico; mediante l'accoppiamento degli spin col reticolo il sistema di spin viene portato all'equilibrio col reticolo in un tempo dell'ordine di T_1.

è proporzionale ad H_1^2 e alla posizione e forma della riga di risonanza. Descriviamo la riga per mezzo di una *funzione-forma della riga*, $g(\omega-\omega_0)$, che dipende dalla differenza fra la frequenza rf, ω, e la frequenza di risonanza, ω_0. Si avrà un massimo di $g(\omega-\omega_0)$ a $g(0)$.

Generalmente si normalizza $g(\omega-\omega_0)$, in modo che la probabilità di transizione sia

$$\alpha=\pi\gamma^2H_1^2g(\omega-\omega_0). \tag{51}$$

Ciò è in accordo con il risultato standard della teoria quantistica per la probabilità di transizione, se $\int d\omega g(\omega-\omega_0)=1$. Aggiungendo la (50) alla (47), per la (48) si ha:

$$\frac{dM_z}{dt}=\frac{M_0-M_z}{T_1}-\pi\gamma^2H_1^2g(\omega-\omega_0)M_z. \tag{52}$$

Cioè, M_z varia a causa di due processi competitivi, l'accoppiamento con le vibrazioni reticolari, o moti simili, e l'accoppiamento con il campo rf.

Allo stato stazionario, $dM_z/dt=0$, e

$$M_z=\frac{M_0}{1+\pi\gamma^2H_1^2g(\omega-\omega_0)T_1}. \tag{53}$$

Questa relazione si riduce alla (38) per $\omega=\omega_0$, se

$$g(0)=T_2/\pi. \tag{54}$$

Quanto è più lontano ω da ω_0, tanto più piccolo sarà il valore di $g(\omega-\omega_0)$ e tanto più alto il valore di H_1 che occorre per produrre la saturazione. Nelle (67)-(70) verranno considerate alcune forme particolari di $g(\omega-\omega_0)$.

LARGHEZZA E FORMA DI RIGA

L'interazione dipolare magnetica è spesso la causa più importante della larghezza di riga. L'interazione di due dipoli magnetici, $\boldsymbol{\mu}_1$ e $\boldsymbol{\mu}_2$, a distanza $\mathbf{r}_{12}$, è

$$U_{dip}=\frac{\boldsymbol{\mu}_1\cdot\boldsymbol{\mu}_2}{r_{12}^3}-\frac{3(\boldsymbol{\mu}_1\cdot\mathbf{r}_{12})(\boldsymbol{\mu}_2\cdot\mathbf{r}_{12})}{r_{12}^5}, \tag{55}$$

secondo la magnetostatica. Il campo magnetico visto da un dipolo e dovuto a tutti gli altri dipoli nel campione è

$$\mathbf{H}_i=\sum_j{}' \frac{3\mathbf{r}_{ij}(\boldsymbol{\mu}_j\cdot\mathbf{r}_{ij})-\boldsymbol{\mu}_j r_{ij}^2}{r_{ij}^5}, \tag{56}$$

per analogia con la (12.4). Questa parte del capitolo riguarda soprattutto il contributo alla larghezza della riga da parte di un campo $\mathbf{H}_i$, dovuto a un insieme di momenti di dipolo magnetici orientati a caso.

Larghezza di riga dipolare in un reticolo rigido

Supponiamo che momenti nucleari identici con $I=\frac{1}{2}$ siano distribuiti a caso[12] fra gli stati $I^z=\pm\frac{1}{2}$. Facciamo dapprima un calcolo semiclassico della larghezza e della forma della distribuzione del campo locale disposto a caso; il risultato esatto è dato dalla (66). Il nostro tentativo è quello di fare in modo che la dispersione dei valori di γH_i^z, come sono visti dai differenti nuclei, sia identica alla larghezza $\Delta\omega=1/T_2$ della riga di risonanza, come nella (30).

Trascurando μ_x e μ_y, assumiamo

$$\boldsymbol{\mu}=\gamma\hbar I^z\hat{\mathbf{z}}, \tag{57}$$

H_i indichi la componente z di $\mathbf{H}_i$; dalla (56) è quindi

$$H_i=\gamma\hbar\sum_j{}'\frac{3\cos^2\theta_j-1}{r_{ij}^3}I_j^z, \tag{58}$$

dove θ_j è l'angolo fra $\mathbf{r}_{ij}$ e l'asse z.

Si ottiene il valore quadratico medio $\langle H_i^2\rangle$, elevando al quadrato la (58) e usando la relazione

$$\langle I_i^z I_j^z\rangle=\tfrac{1}{4}\delta_{ij}. \tag{59}$$

Ciò segue dall'ipotesi che non vi sia relazione fra lo stato ↑ o lo stato ↓ di nuclei diversi. Quindi

$$\langle H_i^2\rangle=\left(\frac{1}{2}\gamma\hbar\right)^2\sum_j{}'\frac{(3\cos^2\theta_j-1)^2}{r_{ij}^6}. \tag{60}$$

Chiamiamo $\langle H_i^2\rangle$ il *secondo momento* di H_i.

Se il campione è formato di polveri, cioè di microcristalli che hanno orientamenti casuali, possiamo mediare la (60) su tutte le direzioni nello spazio, ottenendo

$$\langle H_i^2\rangle=\tfrac{1}{5}(\gamma\hbar)^2\sum_j{}' r_{ij}^{-6}. \tag{61}$$

[12] Il fattore di Boltzmann $\exp(-\mu H/k_BT)$ è di solito molto vicino a uno per i momenti nucleari, per cui facendo una stima della larghezza di riga possiamo trascurare il lieve orientamento preferenziale dei momenti.

Per un cristallo cubico semplice con costante reticolare a la somma è

$$\sum_j{}' r_{ij}^{-6}=8{,}5/a^6\,; \tag{62}$$

nella (3.6) fu considerata una somma riferita a un cristallo fcc. Combinando le (61) e (62),

$$\langle H_i^2\rangle=1{,}7(\gamma\hbar N)^2, \tag{63}$$

dove $N=1/a^3$ è il numero di nuclei per unità di volume.

La quantità $\Delta H_{\text{rqm}}\equiv\langle H_i^2\rangle^{1/2}$ è una misura dell'estensione dei valori del campo magnetico locale visto dai nuclei. Nuclei diversi entreranno in risonanza per diversi valori del campo magnetico applicato, poiché ogni nucleo vede un diverso campo locale. Come misura della larghezza di riga, si ha

$$\Delta\omega=\gamma\,\Delta H_{\text{rqm}}\approx\gamma^2\hbar N\approx\gamma\mu/a^3. \tag{64}$$

Per il nucleo F^{19}, abbiamo $I=\frac{1}{2}$ e $\gamma=2{,}5\times10^4\ \text{s}^{-1}\ \text{G}^{-1}$, dalla tabella 1. Nel cristallo CaF_2, gli ioni F^- formano un reticolo cubico semplice con $N=5\times10^{22}$ ioni F^-/cm^3. Quasi tutti i nuclei di Ca hanno spin nullo. Quindi

$$\Delta H_{\text{rqm}}\approx 2\text{G}\,;\qquad \Delta\omega\approx5\times10^4\ \text{s}^{-1}\,;\qquad T_2\equiv1/\Delta\omega\approx2\times10^{-5}\ \text{s}, \tag{65}$$

in buon accordo con i valori sperimentali.[13]

Per un cristallo cubico semplice, il valore quantistico esatto del secondo momento,[14] per uno spin I arbitrario è

$$\langle H_i^2\rangle=12{,}3(\gamma\hbar)^2I(I+1)\,(1/a^6)\,(\alpha_1^4+\alpha_2^4+\alpha_3^4-0{,}187), \tag{66}$$

dove α_1, α_2, α_3 sono i coseni direttori del campo applicato rispetto agli assi del cristallo.

Nel calcolare la larghezza della riga non è sempre sufficiente considerare soltanto il secondo momento $\langle H_i^2\rangle$; talvolta è essenziale considerare i momenti di ordine maggiore. Van Vleck ha calcolato anche il quarto momento $\langle H_i^4\rangle$. Nella tabella 2 è mostrato l'accordo soddisfacente di risultati teorici e sperimentali per CaF_2; l'interazione dipolare è qui chiaramente predominante poiché dà ragione dei risultati sperimentali.

[13] G. E. Pake ed E. M. Purcell, Phys. Rev. **74**, 1184 (1948); **75**, 535 (1949).
[14] J. H. van Vleck, Phys. Rev. **74**, 1168 (1948).

Tabella 2 Valore osservato e valore calcolato del secondo e del quarto momento della risonanza di F^{19} in CaF_2
(Da Abragam)

Direzione di H	$\langle H_i^2\rangle^{1/2}$ in G		$\langle H_i^4\rangle^{1/4}$ in G	
	Osservato	Calcolato	Osservato	Calcolato
[100]	3,47-3,68	3,60	4,13-4,19	4,31
[110]	2,17-2,25	2,24	2,65-2,76	2,73
[111]	1,52-1,77	1,53	1,88-1,96	1,88

Nel problema 3 viene mostrato che $\langle H_i^4\rangle/\langle H_i^2\rangle^2=3$ per una *riga gaussiana*, definita dalla funzione-forma

$$g(\omega-\omega_0)=[1/\Delta(2\pi)^{1/2}]\exp[-(\omega-\omega_0)^2/2\Delta^2], \tag{67}$$

come nella figura 6. Per un cristallo cubico semplice con $I=\frac{1}{2}$, il rapporto esatto calcolato di $\langle H_i^4\rangle/\langle H_i^2\rangle^2$ è 2,07 nella direzione [100], e 2,30 nella direzione [111]. Questi valori del rapporto sono vicini a 3, il che suggerisce che la riga dipolare sia vicina a una gaussiana.

Le equazioni di Bloch danno una forma diversa della riga. Dalla (33) si ha

$$\chi''(\omega)\propto\frac{1}{1+(\omega_0-\omega)^2T_2^2}. \tag{68}$$

Questa è chiamata *riga lorentziana*; la funzione-forma della riga normalizzata è

$$g(\omega-\omega_0)=\frac{\delta}{\pi}\cdot\frac{1}{\delta^2+(\omega-\omega_0)^2}. \tag{69}$$

con $\delta=1/T_2$. Né il secondo momento, né alcun altro momento d'ordine più alto della lorentziana sono convergenti, per cui non possiamo confrontare il rapporto dei momenti con il valore sperimentale. Sono le «code» lunghe della lorentziana che la rendono essenzialmente diversa dalla gaussiana le cui «code» sono molto deboli.

Molte righe osservate hanno la forma della lorentziana, nella regione osservata. È generalmente difficile seguire le code lontano dalla risonanza, per la presenza di rumore. Una rappresentazione schematica di una modificazione convergente di una lorentziana è data dalla funzione di forma

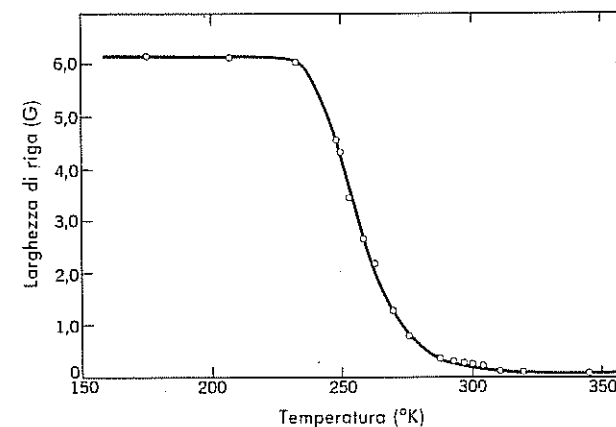
$$g(\omega-\omega_0)=\begin{cases}\dfrac{\delta}{\pi}\cdot\dfrac{1}{\delta^2+(\omega-\omega_0)^2} & \text{per } |\omega-\omega_0|\le\Omega\\ 0 & \text{per } |\omega-\omega_0|>\Omega.\end{cases} \tag{70}$$

Qui Ω viene chiamata la frequenza di taglio; supponiamo che $\Omega\gg\delta$. Vedremo che spesso si può trovare una buona spiegazione fisica per l'ammissione di una frequenza di taglio. Come verrà calcolato nel problema 4, dalla (70) si ha

$$\langle H_i^4\rangle/\langle H_i^2\rangle^2=\pi\Omega/6\delta, \tag{71}$$

che può essere molto grande.

Quando il valore del rapporto misurato di $\langle H_i^4\rangle/\langle H_i^2\rangle^2$ è molto vicino a 3, si rappresenta di solito la linea con una gaussiana, equazione (67). Se il valore è molto maggiore di 3, si usa la lorentziana tagliata della (70). Ricordiamo che la lorentziana soddisfa le equazioni di Bloch. In reticoli rigidi diluiti dal punto di vista magnetico, con momenti magnetici distribuiti a caso nei punti reticolari, la forma della riga[15] è gaussiana per concentrazioni $f>0,1$, e lorentziana per concentrazioni $f<0,01$.

Figura 10 Effetto della diffusione di nuclei sulla larghezza di riga di RMN del Li^7 nel litio metallico. A basse temperature il momento del secondo ordine è in accordo con il valore teorico per un reticolo rigido. Al crescere della temperatura aumenta la rapidità della diffusione e la larghezza di riga diminuisce. La brusca decrescita della larghezza di riga sopra $T=230$ °K non è il risultato di una transizione di fase nel metallo; la decrescita si ha quando il tempo di diffusione per salto τ diviene più breve di $1/\gamma H_i$. [Da H. S. Gutowsky e B. R. McGarvey, J. chem. Phys. **20**, 1472 (1952)].

Restringimento dovuto al moto

È sperimentalmente ben stabilito che la larghezza di riga diminuisce se i nuclei sono in rapido moto gli uni rispetto agli altri. L'effetto nei solidi è rappresentato dalla figura 10: la diffusione[16] assomiglia a un processo di

[15] C. Kittel e E. Abrahams, Phys. Rev. **90**, 238 (1953); il metodo di questo lavoro può essere applicato a un'ampia varietà di problemi connessi a reticoli casuali. Vedi anche Abragam, *Nuclear Magnetism*, cit., pp. 125-28; S. J. Wyard, Proc. phys. Soc. (Londra) **86**, 587 (1965).

[16] Uno studio particolareggiato di T_1 e T_2 nei metalli alcalini è stato svolto da D. F. Holcomb e R. E. Norberg, Phys. Rev. **84**, 1074 (1955). La diffusione è discussa nel capitolo 18.

spostamento casuale, dove gli atomi saltano da una posizione nel cristallo a un'altra. Un atomo resta in una posizione per un tempo medio τ che diminuisce all'aumentare della temperatura. Nei liquidi, gli effetti del moto sulla larghezza della riga sono anche più vistosi che nei solidi, poiché gli atomi in un liquido sono più mobili.

Possiamo calcolare gli effetti del moto sulla larghezza di riga $\Delta\omega = 1/T_2$, con una discussione elementare. Sappiamo che, per il reticolo rigido, T_2 misura il tempo medio durante il quale spin diversi si sfasano di un radiante, poiché $\Delta\omega T_2 \approx 1$, dove $\Delta\omega$ è la larghezza della distribuzione di frequenza, come nella (64). Ma se gli atomi sono in moto relativo rapido, il campo locale H_i visto da un dato spin fluttuerà rapidamente nel tempo. Il campo locale può essere generato da interazioni dipolari con gli altri spin. Come modello semplice, supponiamo che il campo locale abbia valore H_i per un tempo breve τ e che cambi quindi a caso in $\pm H_i$. Questo cambiamento potrebbe essere dovuto al moto relativo degli atomi, ad esempio per un cambiamento dell'angolo θ nella (58). Nel tempo τ, lo spin compirà un'ulteriore precessione di un angolo di fase $\delta\varphi = \pm\gamma H_i \tau$ relativamente alla sua precessione nel campo applicato H_0. Dopo n intervalli di durata τ, l'angolo quadratico medio di sfasamento sarà

$$\langle \varphi^2 \rangle = n(\delta\varphi)^2 = n\gamma^2 H_i^2 \tau^2, \tag{72}$$

per analogia con un processo di spostamento casuale: lo spostamento quadratico medio dopo n passi successivi di lunghezza l in direzioni casuali, è $\langle r^2 \rangle = nl^2$.

Il numero di passi necessari per lo sfasamento di un radiante è $n = 1/\gamma^2 H_i^2 \tau^2$, e questo numero di passi occupa un tempo

$$T_2 = n\tau = 1/\gamma^2 H_i^2 \tau, \tag{73}$$

molto diverso dal risultato per il reticolo rigido, $T_2 \cong 1/\gamma H_i$. Dalla (73), per la larghezza di riga per un moto rapido con tempo caratteristico τ, si ottiene

$$\Delta\omega = 1/T_2 = (\gamma H_i)^2 \tau, \tag{74}$$

oppure

$$\Delta\omega = 1/T_2 = (\Delta\omega)_0^2 \tau, \tag{75}$$

dove $(\Delta\omega)_0$ è la larghezza di riga nel reticolo rigido.

La discussione implica che sia $(\Delta\omega)_0 \tau \ll 1$, altrimenti $\delta\varphi$ non sarebbe $\ll 1$. Perciò $\Delta\omega \ll (\Delta\omega)_0$. Quanto più breve è τ, tanto più stretta è la riga di risonanza! Questo effetto notevole è noto come *restringimento dovuto al moto*.[17] Dalle misure della costante dielettrica, si sa che il tempo di rilassamento rotazionale di molecole d'acqua a temperatura ambiente è dell'ordine di 10^{-10} s; se è $(\Delta\omega)_0 \approx 10^5\ \mathrm{s}^{-1}$, allora $(\Delta\omega)_0\tau \approx 10^{-5}$. Il moto restringe la riga di risonanza del protone a $\sim 10^{-5}$ volte la larghezza statica.

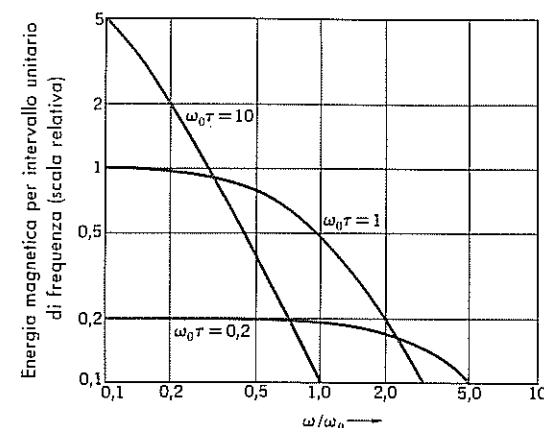



Figura 11 Grafico logaritmico dello spettro di potenza normalizzato di $\langle H_x^2 \rangle$ in funzione di ω/ω_0. La funzione riportata è $\tau/(1+\omega^2\tau^2)$; le curve corrispondono a tre valori del tempo di correlazione τ. Si osservi che per $\omega = \omega_0$ lo spettro di potenza è maggiore quando $\omega_0\tau = 1$ che non quando $\omega_0\tau = 0{,}2$ o 10. La rapidità del rilassamento longitudinale $1/T_1$ decresce per moti rapidi ($\omega_0\tau \ll 1$) poiché lo spettro è sparso su un vasto intervallo di frequenze; la rapidità decresce anche per moti lenti ($\omega_0\tau \gg 1$) poiché la potenza è concentrata vicino alla frequenza zero e la riga di risonanza vede solo la coda dello spettro.

Rilassamento longitudinale

Il secondo membro dell'equazione (52) ha due termini, uno dei quali descrive il rilassamento di M_z per mezzo del rapporto di rilassamento longitudinale $1/T_1$, e uno che è essenzialmente la probabilità di transizione causata dalla potenza rf incidente. La presenza del termine in H_1^2 suggerisce che le interazioni responsabili del rilassamento longitudinale si potrebbero rappresentare per mezzo dello spettro di potenza dei campi magnetici casuali che agiscono sugli spin. L'assorbimento di potenza è legato al quadrato del campo rf trasversale, possiamo considerare $H_x^2 + H_y^2$ funzione del tempo. Faremo l'analisi di Fourier per le frequenze di ciò che si vede.

Lo spettro delle componenti di Fourier presenta alcune caratteristiche

[17] I concetti fisici sono di N. Bloembergen, E. M. Purcell e R. V. Pound, Phys. Rev. 73, 679 (1948). Il risultato differisce dalla teoria della larghezza di riga ottica causata da *forti* collisioni tra gli atomi (come in una scarica gassosa), dove un piccolo τ dà una riga larga. Nel problema dello spin nucleare le collisioni sono deboli.

generali importanti. Supponiamo che abbia la forma come in fig. 11:

$$J(\omega)=\frac{2}{\pi}\frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2}\,; \qquad \int_0^{\infty} d\omega\, J(\omega)=1. \tag{76}$$

Questa equazione significa che se analizziamo $H_x^2(t)+H_y^2(t)$ nelle componenti di Fourier, in un intervallo di frequenza unitario,[18] alla frequenza di risonanza di spin ω_0, si ha

$$\langle H_x^2\rangle\cdot\frac{2}{\pi}\cdot\frac{\tau}{1+\omega_0^2\tau^2}\,, \tag{77}$$

dove $\langle H_x^2\rangle$ è la media temporale. L'equazione (77) è appunto la potenza a ω_0 che induce le transizioni fra i due livelli di spin, separati in energia da ω_0. Per confronto con la (51) la probabilità di transizione dovuta ai campi casuali implica perciò

$$\frac{1}{T_1}\approx\gamma^2\langle H_x^2\rangle\,\frac{\tau}{1+\omega_0^2\tau^2}\,. \tag{78}$$

Questa discussione è stata svolta schematicamente, ma il risultato è essenzialmente corretto. La variazione della (78) rispetto a τ è molto interessante: in un moto rapido, $\omega_0\tau\ll 1$ e

$$1/T_1\approx\gamma^2\langle H_x^2\rangle\,\tau, \tag{79}$$

che è molto simile alla (75) per $1/T_2$. In un moto lento ($\omega_0\tau\gg 1$) gli spin vedono soltanto la coda ad alte frequenze dello spettro di potenza e

$$\frac{1}{T_1}\approx\frac{\langle H_x^2\rangle}{H_0^2}\cdot\frac{1}{\tau}\,. \tag{80}$$

Si confronti la dipendenza da τ, in limiti diversi, data dalle (79) e (80). Nella figura 12 sono illustrati i risultati sperimentali. Si noti anche che i criteri per «veloce» o «lento» differiscono per $1/T_1$ e $1/T_2$; uno implica il valore di $\omega_0\tau$ e l'altro di $(\Delta\omega)_0\tau$.

RISONANZA DI QUADRUPOLO NUCLEARE

I nuclei di spin $I\geq 1$ hanno un momento di quadrupolo elettrico. Il momento di quadrupolo Q è una misura dell'ellitticità della distribuzione di carica nel nucleo. La grandezza che interessa è definita in modo classico da[19]

$$eQ=\tfrac{1}{2}\int(3z^2-r^2)\rho(\mathbf{r})\,d^3x,$$

[18] La tipica espressione quantistica per la probabilità di transizione nell'unità di tempo coinvolge la potenza per intervallo unitario di frequenza.

[19] Vedi Slichter, *Nuclear Magnetism* cit., cap. 6.

dove $\rho(\mathbf{r})$ è la densità di carica. Per un nucleo a forma di uovo, Q è positivo; per un nucleo a forma di disco, Q è negativo.

Quando il nucleo è posto in un cristallo esso vede il campo elettrostatico di ciò che lo circonda, come nella figura 13. Se la simmetria di questo campo è più bassa di quella cubica, il momento di quadrupolo nucleare porterà a un insieme di livelli energetici con separazioni determinate dall'interazione del momento di quadrupolo con il campo elettrico locale. Per un momento

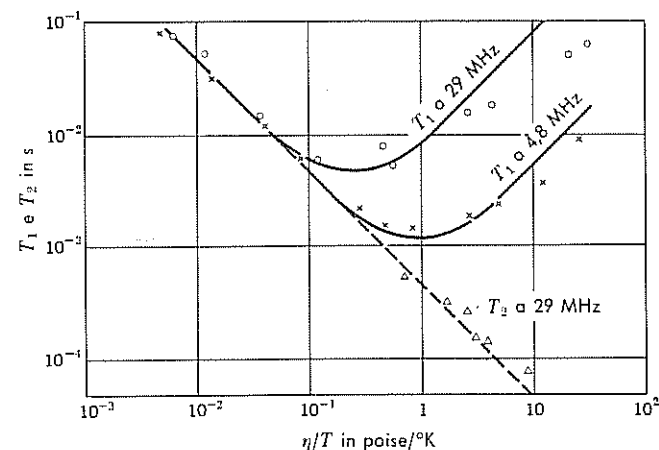



Figura 12 Tempi di rilassamento T_1 e T_2 per la risonanza protonica nella glicerina in funzione della viscosità η divisa per la temperatura T. Il rapporto η/T è proporzionale alla correlazione rotazionale o tempo di salto τ. Si noti che il tempo di rilassamento trasversale $T_2\propto 1/\tau$, come previsto dalla (75). Si noti anche il minimo in T_1, come previsto dalla figura 11 e dalla (78): la posizione del minimo varia con ω_0. (Da N. Bloembergen).

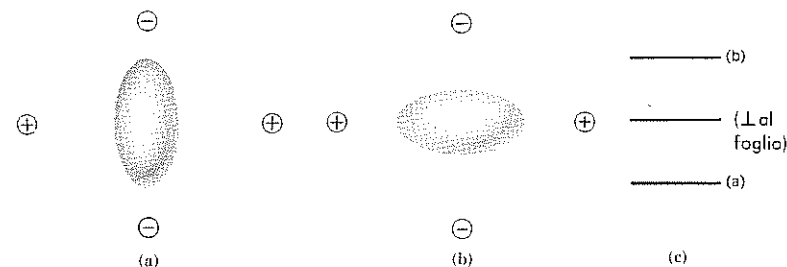



Figura 13 (a) Orientamento di minima energia di un momento di quadrupolo nucleare ($Q>0$) nel campo locale dei quattro ioni indicati. Gli elettroni dello ione stesso non sono indicati. (b) Orientamento di massima energia. (c) Separazione dei livelli energetici per $I=1$.

di quadrupolo elettronico. questo effetto verrà discusso dettagliatamente nella Appendice H. Là non useremo il termine momento di quadrupolo, tuttavia un elettrone in uno stato $p\,(L=1)$ ha un momento di quadrupolo a cui è dovuta la separazione dei livelli in un campo cristallino nell'esempio trattato.

Gli stati che subiscono la separazione sono gli stati $2I+1$ di spin I. Spesso si possono osservare direttamente livelli di quadrupolo separati poiché un campo magnetico rf di frequenza adatta può provocare transizioni fra i livelli. Il termine *risonanza di quadrupolo nucleare* si riferisce a osservazioni di separazione da quadrupolo nucleare in assenza di un campo magnetico statico.

Le separazioni tra i livelli di quadrupolo sono particolarmente grandi in molecole legate in modo covalente, come Cl_2, Br_2 e I_2; le separazioni sono dell'ordine di 10^7 o 10^8 Hz.

RISONANZA FERROMAGNETICA

La risonanza di spin alle frequenze delle microonde nei ferromagneti[20] è simile in teoria alla risonanza di spin nucleare. Il momento magnetico totale del campione ha un moto di precessione intorno alla direzione del campo magnetico statico, e viene fortemente assorbita energia dal campo trasversale rf quando la sua frequenza è uguale alla frequenza di precessione. Si può ugualmente pensare che il vettore macroscopico rappresenti lo spin totale del ferromagnete, come se fosse quantizzato nel campo magnetico statico, con i livelli energetici separati dalle solite frequenze di Zeeman; la regola di selezione $\Delta m_S = \pm 1$ permette transizioni solo fra livelli adiacenti.

Fra le caratteristiche insolite della risonanza ferromagnetica sono le seguenti.

a. Le componenti della suscettività trasversale χ' e χ'' sono molto grandi, poiché la magnetizzazione di un ferromagnete in un dato campo statico è molto più grande della magnetizzazione di paramagneti elettronici o nucleari nello stesso campo.

b. La forma del campione ha un ruolo importante. Il campo di smagnetizzazione[21] è grande, poiché la magnetizzazione è grande.

c. Il forte accoppiamento di scambio fra gli elettroni ferromagnetici tende ad annullare[22] il contributo dipolare alla larghezza di riga, di modo

[20] Osservata per la prima volta da J. H. E. Griffiths, Nature **158**, 670 (1946).
[21] Vedi il campo di depolarizzazione, cap. 12.
[22] L'effetto per i paramagneti è trattato più avanti nella (96).

che le righe di risonanza ferromagnetica possono essere molto sottili (< 1G), in condizioni favorevoli. L'effetto del restringimento dovuto allo scambio nella regione paramagnetica verrà trattato nel paragrafo Risonanza paramagnetica elettronica.

d. Si trovano effetti di saturazione a livelli di potenza rf relativamente bassi. Non è possibile, come nel caso di sistemi di spin nucleare, trattare un sistema di spin ferromagnetico finché la magnetizzazione M_z sia ridotta a zero o invertita. Cioè, nel caso di un ferromagnete non è possibile compiere l'esperimento trattato nel problema 2 per un sistema di spin nucleari. L'eccitazione di risonanza ferromagnetica decade in onde di spin prima che il vettore di magnetizzazione possa apprezzabilmente essere ruotato dalla sua direzione iniziale.

Effetti sulla forma nella RFM

Trattiamo gli effetti della forma del campione sulla frequenza di risonanza.[23] Si consideri un campione di un isolante ferromagnetico cubico con la forma di un ellissoide con gli assi principali paralleli agli assi x, y, z di un sistema di coordinate cartesiane. I *fattori di smagnetizzazione* N_x, N_y, N_z sono identici ai fattori di depolarizzazione definiti dalla (12.5). Le componenti del campo magnetico interno $\mathbf{H}_i$ nell'ellissoide sono legate al campo applicato $\mathbf{H}$ da:

$$H_x^i = H_x - N_x M_x \,; \qquad H_y^i = H_y - N_y M_y \,; \qquad H_z^i = H_z - N_z M_z \,. \tag{81}$$

Queste relazioni hanno la forma della (12.3), trascurando il campo di Lorentz $4\pi M/3$. (Ci interessano ora i momenti torcenti della forma $\mathbf{M}\times\mathbf{H}$, qualsiasi termine in $\mathbf{H}$ che può essere scritto come una costante per $\mathbf{M}$ non contribuirà perché $\mathbf{M}\times\mathbf{M}=0$. Perciò il campo di Lorentz (cap. 12) e il campo di scambio (cap. 15) non contribuiscono generalmente al momento torcente).

Con le (81) le componenti dell'equazione del moto per gli spin (7) con un campo applicato $H_0\hat{\mathbf{z}}$, diventano,

$$\begin{aligned} \mathrm{d}M_x/\mathrm{d}t &= \gamma(M_y H_z^i - M_z H_y^i) = \gamma[M_y(H_0 - N_z M) - M(-N_y M_y)] = \\ &= \gamma[H_0 + (N_y - N_z)M]M_y \,; \qquad (82) \\ \mathrm{d}M_y/\mathrm{d}t &= \gamma[M(-N_x M_x) - M_x(H_0 - N_z M)] = -\gamma[H_0 + (N_x - N_z)M]M_x \,. \end{aligned}$$

Al primo ordine possiamo porre $\mathrm{d}M_z/\mathrm{d}t = 0$ ed $M_z = M$. Esisteranno solu-

[23] C. Kittel, Phys. Rev. **71**, 270 (1947); **73**, 155 (1948).

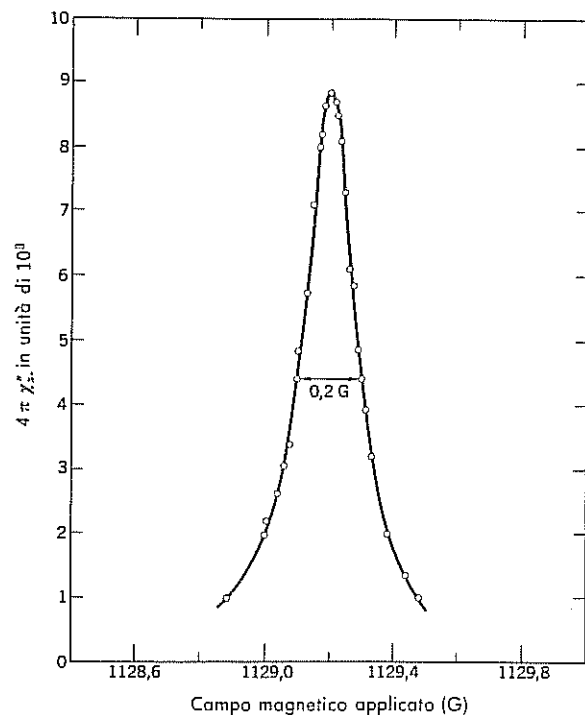



Figura 14 Risonanza ferromagnetica in una sfera levigata di granato di yttrio e ferro a 3,33 GHz e 300 °K, per $H_0 \parallel [111]$. La larghezza totale di riga a metà potenza è solo 0,2 G (da R. C. LeGraw e E. Spencer, non pubblicato).

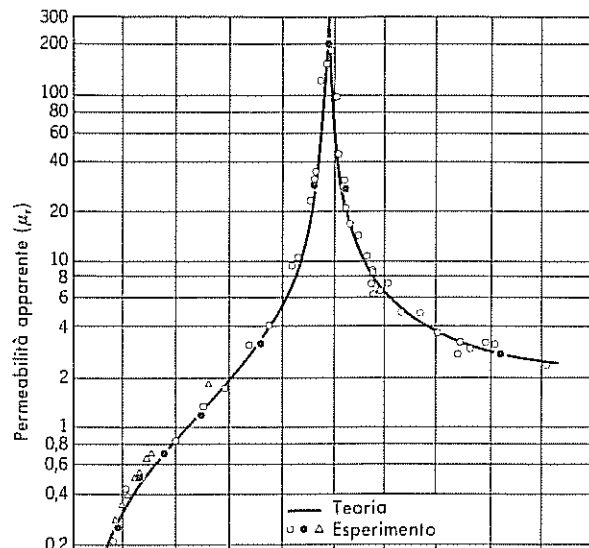



Figura 15 Curva di risonanza per il Supermalloy, secondo Yager e Bozorth; la scala verticale è quella combinazione delle parti reale e immaginaria della permeabilità che determina le perdite da correnti parassite.

zioni della (82), dipendenti dal tempo come $e^{-i\omega t}$, se

$$\begin{vmatrix} i\omega & \gamma[H_0+(N_y-N_z)M] \\ -\gamma[H_0+(N_x-N_z)M] & i\omega \end{vmatrix} = 0, \qquad (83)$$

di modo che la frequenza di risonanza ferromagnetica è

$$\omega_0^2 = \gamma^2 [H_0 + (N_y - N_z)M][H_0 + (N_x - N_z)M]. \qquad (84)$$

La frequenza ω_0 viene chiamata frequenza del *modo uniforme*, per distinguerla dalle frequenze dei magnoni e di altri modi non uniformi. Nel modo uniforme tutti i momenti precedono insieme con un moto di precessione di frequenza ω_0.

Per una sfera è: $N_x = N_y = N_z$, di modo che

$$\omega_0 = \gamma H_0. \qquad (85)$$

Nella figura 14 è mostrata una riga di risonanza molto sottile, per questa geometria.

Per una piastra piatta con $\mathbf{H}_0$ perpendicolare alla piastra, è: $N_x = N_y = 0$, $N_z = 4\pi$, per cui

$$\omega_0 = \gamma(H_0 - 4\pi M). \qquad (86)$$

Se H_0 è parallelo al piano della piastra, e la piastra giace nel piano xz, è: $N_x = N_z = 0$; $N_y = 4\pi$ e:

$$\omega_0 = \gamma[H_0(H_0 + 4\pi M)]^{1/2}. \qquad (87)$$

Questa relazione è generalmente scritta come $\omega_0 = \gamma(BH)^{1/2}$. Nella figura 15 è mostrata una riga di risonanza per questa geometria.

Gli esperimenti determinano il valore di γ che è riferito al fattore di separazione spettroscopica g da $-\gamma \equiv g\mu_B/\hbar$ come nella (14.15a). I valori di g per il Fe metallico, il Co e il Ni, a temperatura ambiente sono rispettivamente 2,10, 2,18 e 2,21.

RISONANZA ANTIFERROMAGNETICA

Consideriamo un antiferromagnete uniassico con spin 1 e 2 sui due sottoreticoli. Supponiamo che la magnetizzazione $\mathbf{M}_1$ sul reticolo 1 sia diretta lungo la direzione $+z$ da un campo d'anisotropia $H_A\hat{\mathbf{z}}$; il campo d'anisotropia (cap. 15) proviene da una densità di energia d'anisotropia $U_K(\theta_1) = K\sin^2\theta_1$, dove θ_1 è l'angolo fra $\mathbf{M}_1$ e l'asse z. Come nel problema 6, $H_A =$

$=2K/M$, dove $M=|\mathbf{M}_1|=|\mathbf{M}_2|$. La magnetizzazione $\mathbf{M}_2$ è diretta lungo la direzione $-z$ da un campo di anisotropia,[24] $-H_A\hat{\mathbf{z}}$.

L'interazione di scambio fra $\mathbf{M}_1$ ed $\mathbf{M}_2$ è trattata con l'approssimazione del campo molecolare. I campi di scambio sono

$$\mathbf{H}_1(\mathrm{sc})=-\lambda\mathbf{M}_2\,; \qquad \mathbf{H}_2(\mathrm{sc})=-\lambda\mathbf{M}_1\,, \tag{88}$$

dove λ è positiva. In assenza di campo magnetico esterno, il campo totale che agisce su $\mathbf{M}_1$ è $\mathbf{H}_1=-\lambda\mathbf{M}_2+H_A\hat{\mathbf{z}}$; il campo totale su $\mathbf{M}_2$ è $\mathbf{H}_2=-\lambda\mathbf{M}_1-H_A\hat{\mathbf{z}}$, come nella figura 16. Nelle relazioni seguenti poniamo $M_1^z=M$; $M_2^z=-M$.

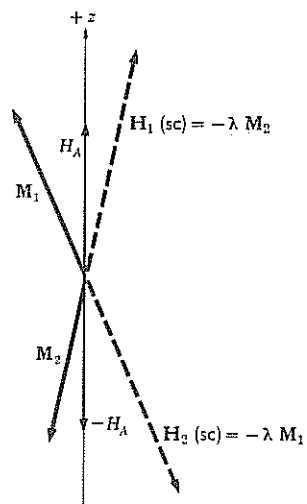



Figura 16 Campi efficaci nella risonanza antiferromagnetica. La magnetizzazione $\mathbf{M}_1$ del sottoreticolo 1 vede un campo $-\lambda\mathbf{M}_2+H_A\hat{\mathbf{z}}$; la magnetizzazione $\mathbf{M}_2$ vede $-\lambda\mathbf{M}_1-H_A\hat{\mathbf{z}}$. (Entrambe le estremità dell'asse cristallino sono «assi facili» di magnetizzazione).

Le equazioni del moto linearizzate sono

$$\begin{aligned} dM_1^x/dt&=\gamma[M_1^y(\lambda M+H_A)-M(-\lambda M_2^y)]\,;\\ dM_1^y/dt&=\gamma[M(-\lambda M_2^x)-M_1^x(\lambda M+H_A)]\,;\end{aligned} \tag{89}$$

$$\begin{aligned} dM_2^x/dt&=\gamma[M_2^y(-\lambda M-H_A)-(-M)(-\lambda M_1^y)]\,;\\ dM_2^y/dt&=\gamma[(-M)(-\lambda M_1^x)-M_2^x(-\lambda M-H_A)]\,.\end{aligned} \tag{90}$$

Definiamo $M_1^+=M_1^x+iM_1^y$; $M_2^+=M_2^x+iM_2^y$. Le (89) e (90) diventano

[24] Se $+z$ è una direzione di facile magnetizzazione, così è per $-z$. Se un sottoreticolo è diretto lungo $+z$, l'altro sarà diretto lungo $-z$.

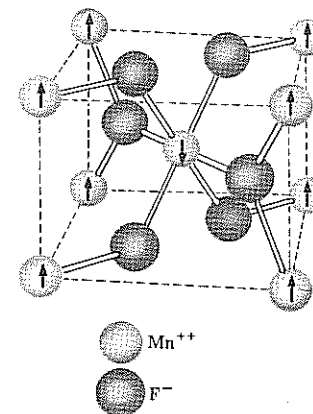



Figura 17 Struttura chimica e magnetica di MnF_2. Le frecce indicano la direzione e la disposizione dei momenti magnetici attribuiti agli atomi di manganese.

quindi, con una dipendenza dal tempo della forma $\exp(-i\omega t)$

$$-i\omega M_1^+=-i\gamma[M_1^+(H_A+\lambda M)+M_2^+(\lambda M)]\,; \tag{91a}$$

$$-i\omega M_2^+=i\gamma[M_2^+(H_A+\lambda M)+M_1^+(\lambda M)]\,. \tag{91b}$$

Queste equazioni hanno una soluzione, per $H_E\equiv\lambda M$, se

$$\begin{vmatrix} \gamma(H_A+H_E)-\omega & \gamma H_E \\ \gamma H_E & \gamma(H_A+H_E)+\omega \end{vmatrix}=0. \tag{92}$$

La frequenza[25] di RAFM è quindi data da

$$\omega_0^2=\gamma^2 H_A(H_A+2H_E). \tag{93}$$

Il campo di scambio è di solito molto più grande del campo d'anisotropia, di modo che

$$\omega_0\cong\gamma(2H_A H_E)^{1/2}=\gamma(4\lambda K)^{1/2}, \tag{94}$$

dove $\lambda\equiv H_E/M$ è la costante del campo molecolare e $K\equiv\frac{1}{2}H_A M$ è la costante d'anisotropia di un sottoreticolo singolo.

MnF_2 è un antiferromagnete che è stato studiato a fondo. La struttura è mostrata nella figura 17. Nella figura 18 è mostrata[26] la variazione osser-

[25] T. Nagamiya, Prog. theor. Phys. **6**, 342 (1951); C. Kittel, Phys. Rev. **82**, 565 (1951); F. Keffer e C. Kittel, Phys. Rev. **85**, 329 (1952).
[26] F. M. Johnson e A. H. Nethercot, Jr., Phys. Rev. **104**, 847 (1956); **114**, 705 (1959); S. Foner, Phys. Rev. **107**, 683 (1957).

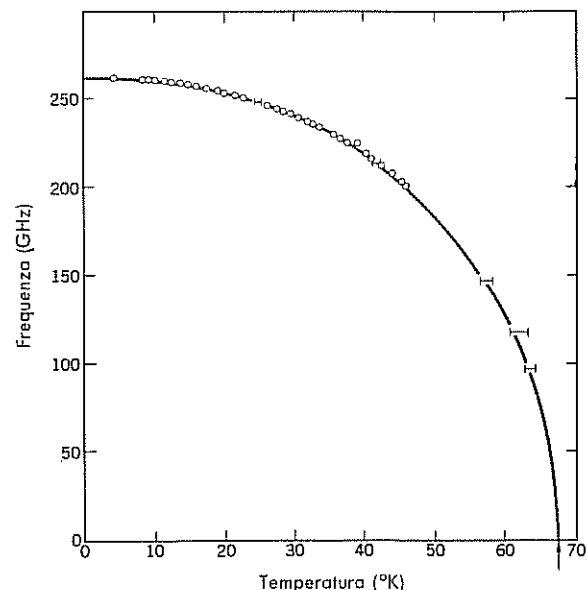



Figura 18 Frequenza della risonanza antiferromagnetica per MnF_2 in funzione della temperatura (da Johnson e Nethercot).

vata di ω_0 rispetto alla temperatura. Molto prima delle prime osservazioni sperimentali, Keffer eseguì dei calcoli accurati, su dati empirici, di H_A e H_E per MnF_2. Egli calcolò $H_E = 540$ kG e $H_A = 8{,}8$ kG a 0 °K, da cui $(2\,H_A H_E)^{1/2} = 100$ kG o 280 GHz. Il valore osservato è 93 kG o 261 GHz (1 GHz $= 10^9$ Hz).

Richards[27] fece una tabella di frequenze di RAFM estrapolate a 0 °K

Cristallo	CoF_2	NiF_2	MnF_2	FeF_2	MnO	NiO
Frequenza in cm^{-1}	28,5	31,1	8,68	52,7	27,6	36,5

RISONANZA PARAMAGNETICA ELETTRONICA

La risonanza di spin elettronico è al momento un vasto campo di ricerche. Abbiamo spazio solo per ricordare argomenti isolati di notevole interesse.

[27] P. L. Richards, J. appl. Phys. **34**, 1237 (1963).

Restringimento dovuto allo scambio

Consideriamo un paramagnete con un'interazione di scambio J fra gli spin degli elettroni dei primi vicini. Si suppone che la temperatura sia sempre al di sopra di qualsiasi temperatura T_c che determina l'ordine tra gli spin. In queste condizioni, si osserva che la larghezza della riga di risonanza di spin è generalmente molto più stretta di quanto ci si aspetti dal risultato (64) per l'interazione dipolo-dipolo. L'effetto è chiamato *restringimento di scambio*; vi è una stretta analogia con il restringimento dovuto al moto.

Van Vleck[28] mostrò che il secondo momento $\langle H_i^2 \rangle$ del campo locale casuale non contiene l'interazione di scambio, mentre il quarto momento la contiene:

$$\langle H_i^4 \rangle \approx H_E^2 \langle H_i^2 \rangle, \tag{95}$$

dove $H_E \approx J/\mu_B$. Quindi, $\langle H_i^4 \rangle / \langle H_i^2 \rangle^2 \approx H_E^2 / \langle H_i^2 \rangle$, che può essere $\gg 1$. Secondo la discussione che è seguita alla (71) ci aspettiamo di trovare una riga lorentziana con taglio a $\pm J/h$ da entrambi i lati della riga di risonanza. Per le (95) e (71) la larghezza della riga ristretta dallo scambio è

$$\Delta\omega \approx (\Delta\omega)_0^2/\omega_{sc}, \tag{96}$$

dove $(\Delta\omega)_0^2 = \gamma^2 \langle H_i^2 \rangle$ è il quadrato della larghezza statica dipolare in assenza di scambio e $\omega_{sc} \approx J/h = \gamma H_E$. La somiglianza esistente fra la (96) e il risultato (75) del restringimento dovuto al moto, suggerisce che ω_{sc} possa essere interpretata come una frequenza di «salto» $1/\tau$, analoga alla frequenza con cui un atomo che diffonde cambia posizione reticolare.

Un esempio utile e incisivo di restringimento da scambio è dato dal cristallo paramagnetico organico noto come indicatore di g o DPPH.[29] La metà larghezza della riga di risonanza a metà valore della potenza, per questo radicale libero è 1,35 G; solo una piccola percentuale della larghezza dipolare pura.

Separazione a campo nullo

Un certo numero di ioni paramagnetici, a causa del campo cristallino, presentano separazioni tra i loro livelli di energia magnetica dello stato fondamentale da 0,1 a 10 cm^{-1}, intervallo che è accessibile in modo conve-

[28] J. H. van Vleck, Phys. Rev. **74**, 1168 (1948); F. Keffer, Phys. Rev. **88**, 686 (1952).

[29] Difenil-picril-idrazile. Il valore di g è $2{,}0036 \pm 0{,}0002$. Poiché la riga è molto stretta essa viene spesso usata per calibrare i campi magnetici: vedi A. N. Holden e altri, Phys. Rev. **77**, 147 (1950).

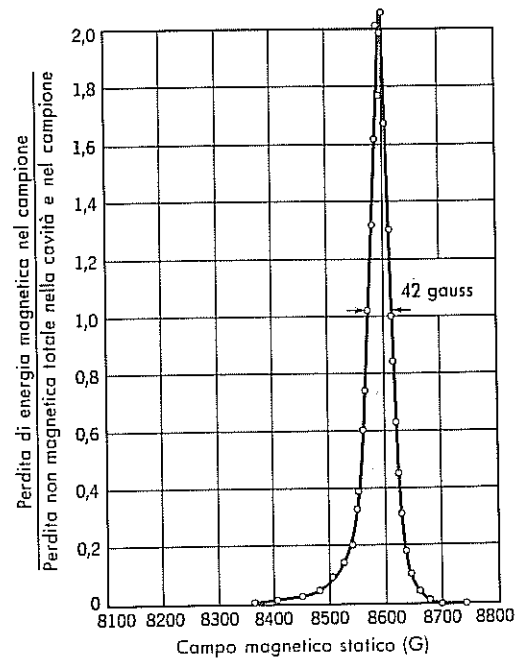



Figura 19 Risonanza paramagnetica elettronica in $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$ a 24,45 GHz. [Da Holden, Kittel e Yager, Phys. Rev. **75**, 1443 (1949)].

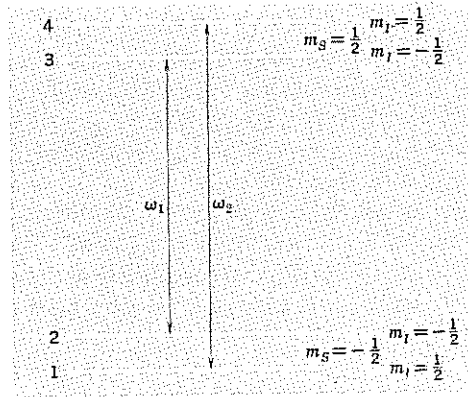
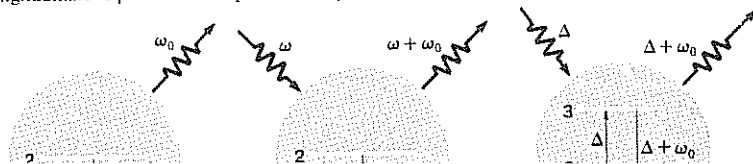



Figura 20 Livelli energetici in un campo magnetico di un sistema con $S=\frac{1}{2}$, $I=\frac{1}{2}$. Il diagramma è tracciato nell'approssimazione del campo forte $\mu_B H \gg a$, dove a è la costante d'accoppiamento iperfina, presa positiva. I quattro livelli sono contraddistinti dai numeri quantici magnetici m_S, m_I. Le transizioni elettroniche intense hanno $\Delta m_I=0$.

Figura 21 Rilassamento di spin da $2\rightarrow 1$ mediante emissione fononica, scattering di fononi, e un processo fononico a due stadi. La dipendenza dalla temperatura del tempo di rilassamento longitudinale T_1 è indicata per i vari processi.

niente con le tecniche delle microonde.[30] Nella figura 19 è dato un esempio: lo spettro osservato dello ione Ni^{2+} può essere interpretato in modo da ottenere una separazione a campo nullo $\Delta=0{,}49$ cm^{-1} a temperatura ambiente.

Lo ione Mn^{2+} è ben conosciuto ed è stato studiato in molti cristalli come impurità additiva. Viene osservata una separazione dello stato fondamentale nell'intervallo da 0,001 a 0,020 cm^{-1}, secondo quanto la circonda.

Struttura iperfina

L'interazione iperfina è l'interazione fra il momento magnetico del nucleo e il momento magnetico dell'elettrone. Per un elettrone nello stato s $(L=0)$, la forma dell'interazione è:

$$U=a\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}, \qquad (97)$$

dove **I** è lo spin nucleare in unità di $\hbar$. I valori della costante iperfina a per gli stati fondamentali di molti atomi liberi, sono:

nucleo	H^1	Li^7	Na^{23}	K^{39}	K^{41}
I	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$
a in gauss	507	144	310	83	85
a in MHz	1420	402	886	231	127

I valori in gauss, come sono visti da uno spin elettronico, si trovano da a in erg come $a/2\mu_B$.

In un campo magnetico intenso, lo schema dei livelli d'energia di un atomo libero o di uno ione è dominato dalla separazione Zeeman dei livelli elettronici; l'interazione iperfina aggiunge una separazione che in campi forti è $U' \cong am_s m_I$, dove m_s ed m_I sono i numeri quantici magnetici. Nel diagramma dei livelli d'energia della figura 20, le due transizioni elettroniche hanno frequenze $\omega=\gamma H_0 \pm a/2\hbar$. Le transizioni nucleari non sono indicate; esse hanno $\Delta m_s=0$, di modo che $\omega_{nuc}=a/2\hbar$. La frequenza della transizione nucleare $1\rightarrow 2$ è uguale a quella della $3\rightarrow 4$.

Rilassamento spin-reticolo

L'interazione spin-reticolo predominante per gli ioni paramagnetici nei cristalli è dovuta alla modulazione fononica del campo elettrico cristallino. Il rilassamento avviene in tre processi principali (fig. 21): diretto (emissione o assorbimento di un fonone); Raman (scattering di un fonone); Orbach[31]

[30] Molto del lavoro precedente è dovuto a B. Bleaney e collaboratori a Oxford.

[31] C. B. P. Finn, R. Orbach e W. P. Wolf, Proc. phys. Soc. (Londra), **77**, 261 (1961).

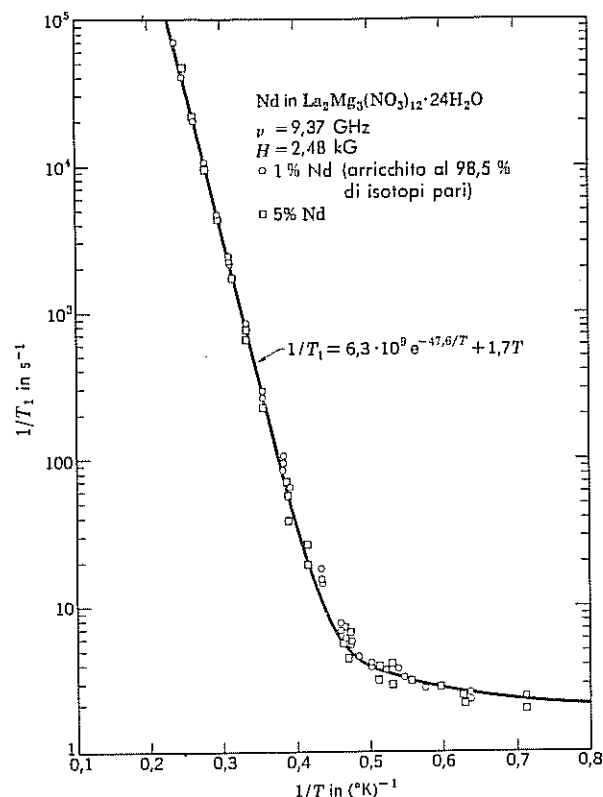



Figura 22 Logaritmo della rapidità di rilassamento $1/T_1$ in funzione del reciproco della temperatura per l'1 per cento e il 5 per cento di Nd nel nitrato doppio di lantanio, da misure di Scott e Jeffries tra 1,4 e 4,3°K. I risultati mettono in chiara evidenza il processo Orbach alle temperature più alte.

(intervento di un terzo stato). Un'analisi sperimentale completa del rilassamento spin-reticolo in molti sali di terre rare alle temperature dell'elio, è stata fatta da Scott e Jeffries;[32] essi discutono le prove per i tre processi e danno una bibliografia utile sulla letteratura del rilassamento paramagnetico. Nella figura 22 è dato un esempio dei risultati.

[32] P. L. Scott e C. D. Jeffries, Phys. Rev. **127**, 32 (1962).

PROBLEMI

1. *Circuito elettrico equivalente.* Si consideri un avvolgimento vuoto di induttanza L_0 e resistenza R_0: si dimostri che, se l'avvolgimento è riempito completamente con un sistema di spin caratterizzato dalle componenti della suscettività $\chi'(\omega)$ e $\chi''(\omega)$, alla frequenza ω l'induttanza diviene

$$L=[1+4\pi\chi'(\omega)]L_0\,,$$

in serie con una resistenza efficace

$$R=4\pi\omega\chi''(\omega)L_0+R_0\,.$$

In questo problema χ' e χ'' sono definite per un campo rf polarizzato linearmente; si può dimostrare che essi sono la metà dei valori dati dalla (33).

2. *Sistema delle coordinate rotanti.* Definiamo il vettore $\mathbf{F}(t)=F_x(t)\hat{\mathbf{x}}+F_y(t)\hat{\mathbf{y}}+F_z(t)\hat{\mathbf{z}}$. Supponiamo che il sistema di coordinate dei versori $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{y}}$, $\hat{\mathbf{z}}$ ruoti con velocità angolare istantanea Ω, di modo che $d\hat{\mathbf{x}}/dt=\Omega_y\hat{\mathbf{z}}-\Omega_z\hat{\mathbf{y}}$, ecc.

a) Si dimostri che $d\mathbf{F}/dt=(d\mathbf{F}/dt)_R+\mathbf{\Omega}\times\mathbf{F}$, dove $(d\mathbf{F}/dt)_R$ è la derivata rispetto al tempo di $\mathbf{F}$, vista nel sistema in rotazione R.

b) Si dimostri che la (7) può essere scritta $(d\mathbf{M}/dt)_R=\gamma\mathbf{M}\times(\mathbf{H}+\mathbf{\Omega}/\gamma)$. Questa è l'equazione del moto di $\mathbf{M}$ in un sistema di coordinate in rotazione. La trasformazione a un sistema rotante è straordinariamente utile, ed è largamente utilizzata nella letteratura.

c) Sia $\mathbf{\Omega}=-\gamma H_0\hat{\mathbf{z}}$; nel riferimento rotante non vi è perciò campo magnetico statico. Tuttavia nel riferimento in rotazione applichiamo un impulso cc $H_1\hat{\mathbf{x}}$ per il tempo t. Se la magnetizzazione è inizialmente lungo l'asse $\hat{\mathbf{z}}$, si trovi un'espressione per una lunghezza d'impulso t tale che la magnetizzazione sia diretta lungo $-\hat{\mathbf{z}}$ alla fine dell'impulso. (Si trascurino gli effetti di rilassamento.)

d) Si descriva questo impulso visto dal sistema di riferimento del laboratorio.

3. *Forma della riga gaussiana.* La funzione-forma della riga normalizzata

$$g(\omega-\omega_0)=[1/\Delta(2\pi)^{1/2}]\exp[-(\omega-\omega_0)^2/2\Delta^2]$$

definisce una gaussiana. Si dimostri che $\langle(\omega-\omega_0)^2\rangle=\Delta^2$ e $\langle(\omega-\omega_0)^4\rangle=3\Delta^4$, per una curva di questo tipo. Per definizione

$$\langle(\omega-\omega_0)^n\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}d\omega(\omega-\omega_0)^n g(\omega-\omega_0)\,.$$

4. *Forma della curva lorentziana.* Si dimostri che per la lorentziana (69), con taglio a $|\omega-\omega_0|=\Omega$, è

$$\langle(\omega-\omega_0)^2\rangle\cong 2\Omega\,\delta/\pi\,;\qquad \langle(\omega-\omega_0)^4\rangle\cong 2\Omega^3\,\delta/3\pi\,,$$

supposto che sia $\Omega\gg\delta$.

5. *Effetti iperfini sulla RSE nei metalli.* Supponiamo che lo spin elettronico di un elettrone di conduzione in un metallo veda un campo magnetico efficace dovuto all'interazione iperfina dello spin elettronico con lo spin nucleare. La componente z del campo visto dall'elettrone di conduzione sia

$$H_i = \left(\frac{a}{N}\right) \sum_{j=1}^{N} I_j^z ,$$

dove I_j^z ha la stessa probabilità di essere $\pm\frac{1}{2}$.

a) Si mostri che $\langle H_i^2 \rangle = (a/2N)^2 N$.

b) Si mostri che $\langle H_i^4 \rangle = 3(a/2N)^4 N^2$, per $N \gg 1$.

c) Si mostri che questi risultati sono in accordo con la forma di una gaussiana e che la larghezza $\to 0$ per $N \to \infty$.

6. *RFM nel campo di anisotropia.* Si consideri un campione sferico di un cristallo ferromagnetico uniassico con densità d'energia di anisotropia della forma $U_K = K \sin^2 \theta$, dove θ è l'angolo fra la magnetizzazione e l'asse z. Supponiamo che K sia positiva. Si dimostri che la frequenza di risonanza ferromagnetica in un campo magnetico esterno $H_0\hat{z}$ è $\omega_0 = \gamma(H_0 + H_A)$, dove $H_A \equiv 2K/M_s$.

7. *Frequenza di risonanza di scambio.* Si consideri un ferromagnete con due sottoreticoli A e B con magnetizzazioni $\mathbf{M}_A$ ed $\mathbf{M}_B$, dove quando il sistema di spin è in quiete $\mathbf{M}_B$ è opposto a $\mathbf{M}_A$. I rapporti giromagnetici sono γ_A e γ_B e i campi molecolari sono $\mathbf{H}_A = -\lambda \mathbf{M}_B$; $\mathbf{H}_B = -\lambda \mathbf{M}_A$. Si dimostri che vi è risonanza a

$$\omega_0{}^2 = \lambda^2 (\gamma_A |M_B| - \gamma_B |M_A|)^2 .$$

Questa viene chiamata frequenza di risonanza di scambio.[33]

8. *Maser paramagnetico.* Una cavità per microonde di volume unitario è in risonanza a ω_0. La perdita di energia nell'unità di tempo attraverso correnti parassite nelle pareti della cavità è $\approx (H_1{}^2/4\pi)(\omega_0/Q)$, dove Q è il fattore di merito. Un sistema a due livelli di spin elettronico (come nella fig. 2), è disposto nella cavità. Se viene trascurato il rilassamento spin-reticolo ($T_1 \to \infty$), la rapidità di variazione della popolazione di spin mediante accoppiamento con il campo elettromagnetico è data dalla (50): $[d(N_1 - N_2)/dt]_{rf} = -\alpha(N_1 - N_2)$, dove N_1 ed N_2 sono le concentrazioni di spin negli stati inferiore e superiore. Nel massimo della riga di risonanza di spin, $\alpha = \gamma^2 H_1{}^2 T^2$.

a) Si dimostri che una popolazione di spin invertita ($N_2 > N_1$) emetterà fotoni con rapidità maggiore di quello che le pareti della cavità possono assorbire, se

$$N_2 - N_1 > \Delta H / 8\pi g \mu_B Q ,$$

dove g è il fattore di separazione spettroscopica e ΔH è la larghezza della riga. Quando questa disuguaglianza è soddisfatta, il sistema di spin emetterà un fiotto di energia rf.[34]

[33] J. Kaplan e C. Kittel, J. chem. Phys. **21**, 760 (1953); per gli esperimenti vedi la rassegna di S. Foner elencata nella bibliografia.

[34] Dispositivi che utilizzano il principio della emissione stimolata per amplificare segnali di microonde sono chiamati *maser*; vedi C. H. Townes, *Production of Coherent Radiation by Atoms and Molecules*, Science **149**, 831 (1965). Simili dispositivi per amplificare la luce sono

b) Si calcoli la popolazione in eccesso richiesta.

c) Come si potrebbe invertire la popolazione?

9. *Larghezza di riga della RMN.* Si dimostri che per una proteina globulare (sferica) nell'acqua a temperatura ambiente, la larghezza della riga di risonanza del protone espressa in Hz è dell'ordine di grandezza

$$\Delta f \approx 1 \ \text{Hz} \times \frac{\text{peso molecolare}}{1000} .$$

Si supponga che la densità della molecola sia uguale a uno; che l'interazione di dipolo magnetico fra i protoni nella proteina sia la causa della larghezza della riga; che il tempo di rilassamento possa essere ricavato da quello dell'acqua ($\sim 10^{-10}$ s) per mezzo della relazione di Debye $\tau = 4\pi\eta a^3/k_B T$ per il tempo di rilassamento dielettrico; si osservi che siamo nella regione $(\Delta\omega)_0 \tau \ll 1$. Si supponga anche che circa metà degli atomi nella molecola siano protoni. Si noti che al ruotare della molecola, i protoni tendono a mantenere il loro orientamento relativamente al campo magnetico applicato H_0 (e non relativamente all'asse molecolare); ciò perché si suppone che $\mu H_0 \gg \mu H_i$, dove H_i è il campo dipolare. Questo utile risultato è dovuto a R. G. Shulman ed è in accordo con i risultati sperimentali.

BIBLIOGRAFIA

Introduzione

Bloembergen N., Purcell E. M. e Pound R. V., *Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption*, Phys. Rev. **73**, 679-712 (1948).

Manenkov A. A. e Orbach R. (a cura di), «*Spin-Lattice Relaxation in Ionic Solids*» (Harper & Row, New York 1966). (Una raccolta di lavori classici.)

Pake G. E., *Nuclear Magnetic Resonance*, «Solid State Physics» **2**, 1-91 (1956).

Pake G. E., *Paramagnetic Resonance* (Benjamin, New York 1962).

Slichter C. P., *Principles of Magnetic Resonance, with Examples from Solid State Physics* (Harper & Row, New York 1963). (Un'ottima introduzione.)

Risonanza magnetica nucleare

Abragam A., *Nuclear Magnetism* (Oxford, Londra 1961). (Lavoro definitivo e completo.)

Das T. P. e Hahn E. L., *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy*, «Solid State Physics» suppl. **1**, (1958).

Hahn E. L., *Spin Echoes*, Physics Today **6**, 4 (nov. 1953).

Jaccarino V., *Nuclear Resonance in Antiferromagnets*, in Rado G. T. e Suhl H. (a cura di), «Magnetism» (Academic Press, New York 1965) vol. 2A.

Portis A. M. e Lindquist R. H., *Nuclear Resonance in Ferromagnetic Materials*, in «Magnetism» cit., vol. 2A, p. 357.

Risonanza elettronica

Al'tshuler S. A. e Kozyrev B. M., *Electron Paramagnetic Resonance* (Academic Press, New York 1964).
Bleaney B. e Stevens K. W. H., *Paramagnetic Resonance*, Repts. Prog. Phys. **16**, 108 (1953).
Bowers K. D. e Owen J., *Paramagnetic Resonance II*, Repts. Prog. Phys. **18**, 304 (1955).
Low W., *Paramagnetic Resonance in Solids*, «Solid State Physics» suppl. **2**, (1960).
Orton J. W., *Paramagnetic Resonance Data*, Repts. Prog. Phys. **22**, 204 (1959).

Risonanza ferro- e antiferromagnetica

Damon R. W., *Ferromagnetic Resonance at High Power*, in «Magnetism» cit., vol. 1, p. 552.
Foner S., *Antiferromagnetic and Ferrimagnetic Resonance*, in «Magnetism» cit., vol. 1, p. 384.
Haas C. W. e Callen H. B., *Ferromagnetic Relaxation and Resonance Line Widths*, in «Magnetism» cit., vol. 1, p. 450.
Sparks M., *Ferromagnetic Relaxation Theory* (McGraw-Hill, New York 1964).

Capitolo 17

FENOMENI OTTICI NEGLI ISOLANTI

COLORE DEI CRISTALLI

I cristalli che non conducono la corrente elettrica sono generalmente trasparenti a temperatura ambiente. Una sezione di 1 cm di spessore di un cristallo di questo tipo appare trasparente all'occhio, anche se raramente essa è trasparente come una lastra di vetro. Per essere trasparente, un cristallo non deve avere transizioni elettroniche o vibrazionali nell'intervallo dello spettro visibile da 7400 a 3600 Å, o da 1,7 a 3,5 eV. In generale, per avere un colore molto intenso un cristallo deve avere una transizione elettronica permessa di dipolo elettrico nella regione visibile. (Le transizioni ottiche più forti sono dovute a dipoli elettrici.) Consideriamo in breve l'origine del colore dei solidi comuni. Se l'assorbimento non è forte, il colore che presenta una polvere di piccoli cristalli è generalmente il colore della luce trasmessa attraverso il cristallo.

(1) Un diamante puro e perfetto è trasparente. Nella tabella 10.1 si trova che il gap di energia del diamante è 5,33 eV, di modo che le transizioni elettroniche dalla banda di valenza alla banda di conduzione non cadono nell'intervallo del visibile. I diamanti possono essere colorati per irraggiamento che produce difetti reticolari. (Cap. 18).

(2) Il solfuro di cadmio è giallo arancio. Il gap di energia è 2,42 eV di modo che la parte blu dello spettro è assorbita dal cristallo.

(3) Il silicio ha un aspetto metallico poiché il gap di 1,14 eV corrisponde a un'energia inferiore a quella della regione visibile: tutte le lunghezze d'onda nella regione visibile causano transizioni elettroniche[1] dalla banda di valenza alla banda di conduzione. Tuttavia una sezione sottile di silicio ($< 0{,}01$ cm) trasmette debolmente nel rosso, poiché nel processo d'assorbi-

[1] Cioè, la parvenza metallica del silicio persiste a 0 °K e non è causata da portatori di carica liberi eventualmente presenti.